

**Mechanische Kennwerte natürlicher und technisch erzeugter Gläser  
ermittelt mit Eindruckverfahren und Modellrechnungen**

**D i s s e r t a t i o n**  
zur Erlangung des Grades  
eines Doktor-Ingenieurs

vorgelegt von  
**Dipl.-Ing. Uwe Gerth**  
aus Jena

genehmigt von der  
Fakultät für Bergbau, Hüttenwesen und Maschinenbau  
der Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung  
25. November 2002

**Vorsitzender der Promotionskommission:**

Professor Dr.-Ing. H.-J. Barth

**Hauptberichterstatter:**

Professor Dr. rer. nat. G. H. Frischat

**Berichterstatter:**

Professor Dr.-Ing. J. W. Bergmann

## **Inhalt**

<b>0</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>1</b>
<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>Ermittlung mechanischer Kennwerte mittels Eindruckverfahren</b>	<b>5</b>
<b>2.1</b>	<b>Härteprüfung</b>	<b>5</b>
<b>2.1.1</b>	<b>Klassische Härteprüfung</b>	<b>5</b>
<b>2.1.2</b>	<b>Registrierende Härteprüfung</b>	<b>5</b>
<b>2.1.3</b>	<b>Härteprüfung mittels des Ultrasonic-Contact-Impedance-Verfahrens (UCI-Verfahren)</b>	<b>8</b>
<b>2.2</b>	<b>Ermittlung elastischer Kennwerte</b>	<b>9</b>
<b>2.2.1</b>	<b>Ausgewählte Modelle zur Beschreibung von Eindringvorgängen</b>	<b>9</b>
<b>2.2.2</b>	<b>Ermittlung des reduzierten Elastizitätsmoduls mittels der registrierenden Härteprüfung</b>	<b>11</b>
<b>2.2.3</b>	<b>Direkte Berechnung des reduzierten Elastizitätsmoduls aus der Grundgleichung des Ultrasonic-Contact-Impedance-Verfahrens (UCI-Verfahren)</b>	<b>13</b>
<b>2.2.4</b>	<b>Empirische Korrekturparameter <math>c_v</math> für den Vickers-Eindringkörper zur Berechnung des reduzierten Elastizitätsmoduls</b>	<b>18</b>
<b>2.3</b>	<b>Vergleichende Experimente mittels technisch erzeugter Gläser zur Berechnung des reduzierten Elastizitätsmoduls aus der Grundgleichung des UCI-Verfahrens und Ermittlung der klassischen Vickers-Härte</b>	<b>20</b>
<b>2.3.1</b>	<b>Technisch erzeugte Gläser und experimentelle Kennwerte</b>	<b>20</b>
<b>2.3.2</b>	<b>Aufbau und Funktion des UCI-Prüfgerätes</b>	<b>22</b>
<b>2.3.3</b>	<b>Bedingungen der vergleichenden Experimente</b>	<b>23</b>
<b>2.4</b>	<b>Ergebnisse der vergleichenden Experimente und Diskussion</b>	<b>24</b>
<b>2.4.1</b>	<b>Klassische Vickers-Härte und reduzierter Elastizitätsmodul aus der Grundgleichung des UCI-Verfahrens einer metallischen Härtevergleichsplatte</b>	<b>24</b>
<b>2.4.2</b>	<b>Klassische Vickers-Härte und reduzierter Elastizitätsmodul aus der Grundgleichung des UCI-Verfahrens für die Modellgläser</b>	<b>28</b>
<b>3</b>	<b>Berechnung mechanischer Kennwerte von Gläsern aus deren chemischer Zusammensetzung</b>	<b>40</b>
<b>3.1</b>	<b>Berechnung elastischer Kennwerte und der klassischen Vickers-Härte mittels des Modells nach Makishima, Mackenzie und Yamane (MMY-Modell)</b>	<b>40</b>

<b>3.2</b>	<b>Verifikation der Gleichungen des MMY-Modells zur Berechnung mechanischer Kennwerte mittels der Modellgläser</b>	<b>45</b>
<b>3.2.1</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion zur Berechnung der elastischen Kennwerte</b>	<b>45</b>
<b>3.2.2</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion zur Berechnung der klassischen Vickers-Härte</b>	<b>61</b>
<b>3.3</b>	<b>Modifizierung der Gleichungen des MMY-Modells</b>	<b>67</b>
<b>3.3.1</b>	<b>Modifizierung der Gleichungen für die elastischen Kennwerte</b>	<b>67</b>
<b>3.3.2</b>	<b>Modifizierung der Gleichung für die klassische Vickers-Härte</b>	<b>72</b>
<b>4</b>	<b>Ermittlung mechanischer Kennwerte natürlicher Gläser</b>	<b>75</b>
<b>4.1</b>	<b>Natürliche Gläser</b>	<b>75</b>
<b>4.1.1</b>	<b>Ausgewählte natürliche Gläser</b>	<b>77</b>
<b>4.2</b>	<b>Verfahren zur Charakterisierung der natürlichen Gläser</b>	<b>77</b>
<b>4.2.1</b>	<b>Ermittlung der Dichte</b>	<b>77</b>
<b>4.2.2</b>	<b>Ermittlung der chemischen Zusammensetzung</b>	<b>78</b>
<b>4.2.3</b>	<b>Lichtmikroskopie und Röntgenbeugung</b>	<b>78</b>
<b>4.3</b>	<b>Ermittlung mechanischer Kennwerte mittels Eindruckverfahren</b>	<b>78</b>
<b>4.3.1</b>	<b>Klassische Vickers-Härte und reduzierter Elastizitätsmodul des UCI-Verfahrens</b>	<b>78</b>
<b>4.3.2</b>	<b>Ermittlung des relativen kritischen Spannungsintensitätsfaktors mittels des Indentation-Crack-Length-Verfahrens (ICL-Verfahren) und Berechnung der kritischen spezifischen Bruchenergie</b>	<b>78</b>
<b>4.4</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion der Ermittlung mechanischer Kennwerte natürlicher Gläser</b>	<b>80</b>
<b>4.4.1</b>	<b>Dichte</b>	<b>80</b>
<b>4.4.2</b>	<b>Chemische Zusammensetzung</b>	<b>81</b>
<b>4.4.3</b>	<b>Berechnung mechanischer Kennwerte aus der chemischen Zusammensetzung mittels der modifizierten Gleichungen des MMY-Modells</b>	<b>84</b>
<b>4.4.4</b>	<b>Klassische Vickers-Härte und reduzierter Elastizitätsmodul</b>	<b>87</b>
<b>4.4.5</b>	<b>Besondere inhärente Eigenschaften der natürlichen Gläser</b>	<b>92</b>
<b>4.4.6</b>	<b>Charakterisierung mittels Lichtmikroskopie und Röntgenbeugung</b>	<b>98</b>
<b>4.4.7</b>	<b>Relativer kritischer Spannungsintensitätsfaktor und kritische spezifische Bruchenergie der Obsidiane und des Tektits</b>	<b>106</b>
<b>4.4.8</b>	<b>Besondere inhärente Eigenschaften der Obsidiane und des Tektits</b>	<b>112</b>
<b>5</b>	<b>Schlußbetrachtung</b>	<b>118</b>
<b>6</b>	<b>Literatur</b>	<b>119</b>



## **Anhang**

- A**     Symbole und Konventionen
- B**     Gleichungen des Ultraschall-Impuls-Laufzeit-Verfahrens und elastische Kennwerte der technisch erzeugten Gläser
- C**     Gerundete chemische Zusammensetzung in Mol-% und molarer Anteil  $f_{Si}$  der technisch erzeugten Gläser
- D**     Parameter zur Berechnung mechanischer Kennwerte aus der chemischen Zusammensetzung von Gläsern mittels des MMY-Modells

## **Abbildungen**

- 1**     Schematische Kraft-Verschiebungs-Kurve der registrierenden Härteprüfung **6**
- 2**     Schematische Kraft-Verschiebungs-Kurve des UCI-Verfahrens nach [27] **15**
- 3**     Theoretischer Verlauf der Spannung in Abhängigkeit vom Quotienten aus dem Radius  $r$  des Eindringkörpers und dem Kontaktradius  $a$  nach [58] **19**
- 4**     Schematischer Aufbau der UCI-Sonde nach [30] **22**
- 5**     Abhängigkeit des reduzierten Elastizitätsmoduls des UCI-Verfahrens (Gleichung 13) vom Korrekturparameter  $c_v$  am Beispiel der metallischen Härtevergleichsplatte **26**
- 6**     Vergleich der Kontaktnachgiebigkeit  $q_{UCI}$  und  $q_e(c_v)$  bei einer Prüfkraft von 3,0 N **34**
- 7**     Vergleich der Kontaktnachgiebigkeit  $q_{UCI}$  und  $q_e(c_v)$  bei einer Prüfkraft von 8,6 N **34**
- 8**     In-situ-Beobachtung des Kontaktbereiches am Beispiel des Modellglases ZK **36**
- 9**     In-situ-Beobachtung des Kontaktbereiches am Beispiel des Modellglases SK **37**
- 10**   Reduzierter Elastizitätsmodul des UCI-Verfahrens (Prüfkraft 3,0 N) im Vergleich zum Sollwert des Ultraschall-Impuls-Laufzeit-Verfahrens (Ultraschall) **39**
- 11**   Reduzierter Elastizitätsmodul des UCI-Verfahrens (Prüfkraft 8,6 N) im Vergleich zum Sollwert des Ultraschall-Impuls-Laufzeit-Verfahrens (Ultraschall) **39**
- 12**   Vergleich des berechneten reduzierten Elastizitätsmoduls und des Kennwertes aus dem Ultraschall-Impuls-Laufzeit-Verfahrens (Ultraschall) **47**
- 13**   Vergleich des berechneten reduzierten Elastizitätsmoduls und des Kennwertes aus dem UCI-Verfahren (Prüfkraft 3,0 N;  $c_v=1,2003$ ) **48**
- 14**   Zusammenhang Parameter des MMY-Modells und Elastizitätsmodul **50**
- 15**   Zusammenhang Parameter des MMY-Modells und Schermodul **51**
- 16**   Zusammenhang Parameter des MMY-Modells und Kompressionsmodul **51**

<b>17</b>	Zusammenhang Parameter $V_{t,G}$ des MMY-Modells und Poisson-Zahl	<b>52</b>
<b>18</b>	Vickers-Härte HV 0,3 (Prüfung) und berechnete Vickers-Härte des MMY-Modells	<b>62</b>
<b>19</b>	Experimentelle und berechnete Vickers-Härte und Abhängigkeit vom Produkt der Parameter des MMY-Modells	<b>64</b>
<b>20</b>	Regressionsanalyse zum experimentellen Elastizitätsmodul	<b>69</b>
<b>21</b>	Regressionsanalyse zur experimentellen Poisson-Zahl	<b>70</b>
<b>22</b>	Regressionsanalyse zur experimentellen Vickers-Härte	<b>74</b>
<b>23</b>	Experimentelle Vickers-Härte und Vickers-Härte der Modellrechnung	<b>88</b>
<b>24</b>	Reduzierter Elastizitätsmodul (UCI-Verfahren) und Kennwert der Modellrechnung	<b>88</b>
<b>25</b>	Lichtmikroskopische Aufnahme kleiner Blasen in der Probe LDG (Dunkelfeld)	<b>97</b>
<b>26</b>	Lichtmikroskopische Aufnahme großer Blasen in der Probe LDG (Dunkelfeld)	<b>97</b>
<b>27</b>	Reflexe der Obsidianprobe OTR (Dunkelfeldaufnahme)	<b>98</b>
<b>28</b>	Perlitische Teilbarkeit der Pechsteinprobe PG 2 (Dunkelfeldaufnahme)	<b>99</b>
<b>29</b>	Röntgendiffraktogramme der Obsidianproben OIC, OAR 2 und OTR	<b>100</b>
<b>30</b>	Röntgendiffraktogramme der Wüstenglasprobe LDG und der Tektitprobe TI	<b>100</b>
<b>31</b>	Röntgendiffraktogramm der Pechsteinprobe PG 1	<b>101</b>
<b>32</b>	Röntgendiffraktogramm der Pechsteinprobe PG 2	<b>102</b>
<b>33</b>	Relative Häufigkeit der experimentellen Vickers-Härte HV 0,3	<b>103</b>
<b>34</b>	Relative Häufigkeit des experimentellen reduzierten Elastizitätsmoduls	<b>104</b>
<b>35</b>	Abhängigkeit des bruchmechanischen Kennwertes $K_{Ic}$ vom reduzierten Elastizitätsmodul der Modellgläser	<b>110</b>
<b>36</b>	Abhängigkeit des bruchmechanischen Kennwertes $K_{Ic}$ vom reduzierten Elastizitätsmodul der natürlichen Gläser	<b>110</b>
<b>37</b>	Obsidianprobe OAG nach Beanspruchung mit dem Vickers-Eindringkörper und einer Prüfkraft von 9,81 N	<b>113</b>
<b>38</b>	Relative Häufigkeit $H_{RR}$ des vollständig ausgebildeten Radialrißsystems	<b>114</b>
<b>39</b>	Vollständig ausgebildetes Radialrißsystem am Beispiel der Obsidianprobe OAR 3	<b>115</b>
<b>40</b>	Typisches unregelmäßiges Radialrißsystem am Beispiel der Obsidianprobe OAR 3	<b>115</b>
<b>41</b>	Schlieren und Blasen der Tektitprobe TI (Durchlichtaufnahme)	<b>117</b>

## Tabellen

1	Empirische Korrekturparameter $c_v$ für den Vickers-Eindringkörper	20
2	Technisch erzeugte Gläser (Modellgläser) und experimentelle Kennwerte	21
3	Ergebnisse der Vickers-Härteprüfung an der metallischen Härtevergleichsplatte	24
4	Reduzierter Elastizitätsmodul der metallischen Härtevergleichsplatte (HVP)	26
5	Prüfergebnisse der Modellgläser mit der 3,0 N-UCI-Sonde	29
6	Prüfergebnisse der Modellgläser mit der 8,6 N-UCI-Sonde	30
7	Dynamische Kontaktnachgiebigkeit $q_{UCI}$ sowie elastische Kontaktnachgiebigkeit $q_e$ in Abhängigkeit vom Korrekturparameter $c_v$ (Mittelwerte, Prüfkraft 3,0 N)	32
8	Dynamische Kontaktnachgiebigkeit $q_{UCI}$ sowie elastische Kontaktnachgiebigkeit $q_e$ in Abhängigkeit vom Korrekturparameter $c_v$ (Mittelwerte, Prüfkraft 8,6 N)	33
9	Experimenteller und berechneter reduzierter Elastizitätsmodul nach Scholze [71]	44
10	Parameter und Kennwerte des MMY-Modells der Modellgläser	45
11	Berechnete und experimentelle reduzierte Elastizitätsmoduln $E_{red}$ der Modellgläser	46
12	Fehler des berechneten elastischen Einzelkennwertes des MMY-Modells im Vergleich zum Kennwert des Ultraschall-Impuls-Laufzeit-Verfahrens	49
13	Berechnete und experimentelle Vickers-Härte HV und prozentuale Fehler	61
14	Brechzahl $n_e$ und Molrefraktion $R_M$ der Modellgläser	66
15	Ergebnisse der Korrelationsanalyse zu den elastischen Kennwerten	67
16	Regressionskoeffizienten und Gültigkeitsbereiche der Gleichungen 25 und 26	69
17	Vergleich der mittleren prozentualen Fehler aller Modellgläser	71
18	Ergebnisse der Korrelationsanalysen zur Vickers-Härte der Modellgläser	72
19	Ergebnisse der Regressionsanalyse und Gültigkeitsbereich der Gleichung 29	73
20	Ausgewählte natürliche Gläser	77
21	Mittlere Dichte der natürlichen Gläser	80
22	Mittlere chemische Zusammensetzung der natürlichen Gläser in Mol-%	81
23	Ergebnisse der Berechnungen mittels der modifizierten Gleichungen des MMY-Modells	85
24	Mechanische Kennwerte und prozentuale Fehler der natürlichen Gläser	87
25	Identifizierte kristalline Phasen der Pechsteinprobe PG 2	101
26	Bruchmechanische Kennwerte der Modellgläser	107
27	Bruchmechanische Kennwerte der Obsidiane und des Tektits	109

## 0 Zusammenfassung

Die natürlichen Gläser (Pechsteine, Obsidiane, Tektite und Wüstengläser) wurden bisher überwiegend hinsichtlich deren Genese, physikalisch-chemischer Eigenschaften oder deren Struktur charakterisiert. Untersuchungen zu den mechanischen Eigenschaften dieser Gläser liegen nur vereinzelt vor. Das vorhandene Materialvolumen von etwa  $1 \text{ cm}^3$  der natürlichen Gläser unterschiedlicher weltweiter Fundorte schloß die Anwendung von Standardprüfverfahren, insbesondere zur Ermittlung von elastischen oder bruchmechanischen Kennwerten, aus. Deshalb wurden verschiedene Eindruckverfahren genutzt. Vor der erstmaligen Anwendung des Ultrasonic-Contact-Impedance-Verfahrens (UCI-Verfahren) zur Ermittlung des reduzierten Elastizitätsmoduls natürlicher Gläser konnte im Gegensatz zur bisherigen Vorgehensweise durch vergleichende Experimente nachgewiesen werden, daß der reduzierte Elastizitätsmodul auch direkt aus der Grundgleichung des Prüfverfahrens ermittelt werden kann. Dazu wurden eine metallische Härtevergleichsplatte sowie technisch erzeugte Gläser (Modellgläser) verwendet. Die sonst übliche Nutzung von Vergleichsnormalen ist nicht mehr notwendig. Mit dem Zahlenwert von 1,2003 für den empirischen Korrekturparameter  $c_v$  liegt der berechnete reduzierte Elastizitätsmodul des UCI-Verfahrens sicher innerhalb einer aus den experimentellen elastischen Kennwerten des Ultraschall-Impuls-Laufzeit-Verfahrens (Standardprüfverfahren) abgeleiteten symmetrischen Fehlergrenze von 5 %. Grundlage des Zahlenwertes des empirischen Korrekturparameters  $c_v$  ist die mit dem Prüfmaterial in Kontakt stehende Oberfläche des Vickers-Eindringkörpers der UCI-Sonde. Die sehr gute Richtigkeit des reduzierten Elastizitätsmoduls des UCI-Verfahrens wird für die Härtevergleichsplatte sowie die Modellgläser unabhängig von den Prüfkraften der UCI-Sonden (3,0 N bzw. 8,6 N) erreicht.

Zur Bewertung der experimentellen Vickers-Härte und des reduzierten Elastizitätsmoduls der natürlichen Gläser dieser Untersuchung stehen keine Vergleichskennwerte zur Verfügung. Bei Gläsern besteht jedoch die Möglichkeit, mechanische Kennwerte aus deren chemischer Zusammensetzung mittels empirischer oder theoretisch orientierter Modelle zu berechnen. Vor der Anwendung der Gleichungen des theoretisch orientierten Modells nach Makishima, Mackenzie und Yamane (MMY-Modell) für die Vickers-Härte und die elastischen Kennwerte auf die natürlichen Gläser wurde deren Richtigkeit mittels der mechanischen Kennwerte der Modellgläser verifiziert. Im Ergebnis konnte abgeleitet werden, daß die Parameter Gesamtbindungsenergie und Gesamtpackungsdichte des MMY-Modells für die Berechnung von mechanischen Kennwerten bei guter Richtigkeit im Vergleich zu den experimentellen Kennwerten geeignet sind. Dies gilt trotz der ausgeprägten Variationsbreite der chemischen Zusammensetzung der Modellgläser sowie den damit verbundenen deutlich verschiedenen Zahlenwerten der mechanischen Kennwerte. Abgesichert durch Korrelationsanalysen erfolgte die Modifizierung der Originalgleichungen für den Elastizitätsmodul, die

Vickers-Härte sowie die Poisson-Zahl mittels linearer Regression. Dafür wurden die Parameter des MMY-Modells bzw. der molare Anteil des Netzbildners  $\text{SiO}_2$  der Modellgläser verwendet. Der mittlere prozentuale Fehler zwischen Modell und Experiment konnte so für den reduzierten Elastizitätsmodul und die Vickers-Härte aller Modellgläser von etwa 7 % auf etwa 3 % reduziert werden. Eine Modifizierung der Originalgleichungen des MMY-Modells für den Scher- bzw. den Kompressionsmodul wurde ergänzend vorgenommen.

Mittels der modifizierten Gleichungen des MMY-Modells wurden die Vickers-Härte sowie der reduzierte Elastizitätsmodul der natürlichen Gläser berechnet. Dabei trat prinzipiell eine Überschätzung der experimentellen Kennwerte durch die Modellrechnung auf. Die Zahlenwerte des mittleren prozentualen Fehlers zwischen Modell und Experiment betrugen etwa 16 % für die Vickers-Härte und etwa 14 % für den reduzierten Elastizitätsmodul. Dies steht im Gegensatz zu den Ergebnissen der Modellgläser. Durch die Kenntnis der Prüfunsicherheit der Eindruckverfahren sowie des Vertrauensbereiches der modifizierten Gleichungen konnte ausgeschlossen werden, daß prüfverfahrens- oder modellbedingte Ursachen zu den Abweichungen zwischen Modell und Experiment führen. Ausgehend von Erkenntnissen in der Literatur sowie den Ergebnissen der Charakterisierung der natürlichen Gläser konnte geschlußfolgert werden, daß hauptsächlich der abgeschätzte Wassergehalt sowie gasförmige Inhomogenitäten die Zahlenwerte der experimentellen Vickers-Härte und des reduzierten Elastizitätsmoduls im Vergleich zu den berechneten Kennwerten reduzieren.

Modelle zur Vorausberechnung bruchmechanischer Kennwerte von Gläsern existieren derzeit nicht. Deshalb wurden vergleichende Experimente mit dem Indentation-Crack-Length-Verfahren (ICL-Verfahren) an den Modellgläsern durchgeführt. Die Berechnung des Spannungsintensitätsfaktors erfolgte mittels der Gleichung nach Lawn und Fuller [83]. Im Ergebnis konnte eine sehr gute Richtigkeit der ermittelten Spannungsintensitätsfaktoren im Vergleich zu den Zahlenwerten von technisch erzeugten Gläsern aus der Anwendung von Standardprüfverfahren nachgewiesen werden. Die Zahlenwerte der Spannungsintensitätsfaktoren aus dem ICL-Verfahren der Obsidiane sowie des Tektits lagen alle signifikant über dem Maximalwert von  $1,0 \text{ MN m}^{-3/2}$  für technisch erzeugte Gläser. Als Ursache dafür sind, neben den relativ hohen Zahlenwerten der berechneten Gesamtbindungsenergie  $e_{v,G}$  des MMY-Modells für die Obsidiane und den Tektit, wieder der abgeschätzte Wassergehalt sowie zusätzlich vermutete Spannungen in den Proben wahrscheinlich.

Der Stand dieser Untersuchung zeigt, daß durch die Nutzung verschiedener Eindruckverfahren in Verbindung mit Modellrechnungen sowie unter Einbeziehung von Ergebnissen aus der Literatur auch bei geringem Materialvolumen ein Beitrag zur Vervollständigung der Kenntnisse über die Eigenschaften der natürlichen Gläser geleistet werden kann. Zusätzlich wurde mit der Qualifizierung des UCI-Verfahrens die Basis für eine künftige kommerzielle Nutzung dieses speziellen Eindruckverfahrens geschaffen.

## 1 Einleitung

Im Verlauf der Erdgeschichte entstanden durch die Erstarrung hochkieselsäurehaltiger Schmelzen oder die Umwandlung von hochkieselsäurehaltigen Materialien natürliche Gläser. Diese Gläser werden beispielsweise in Pechsteine, Obsidiane, Tektite und Wüstengläser unterteilt. Zahlreiche Untersuchungen liegen zur Charakterisierung der chemisch-physikalischen Eigenschaften dieser überwiegend amorphen Materialien vor. Einen Überblick über den Stand der Forschung zu den natürlichen Gläsern bieten [1 - 3]. Nach Wedepol [4] beträgt die mittlere chemische Zusammensetzung der Pechsteine, Obsidiane und Tektite weltweit etwa 80 Mol-%  $\text{SiO}_2$  sowie etwa 9 Mol-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Weiterhin sind etwa 10 Mol-% Alkali- und Erdalkalioxide ( $\text{R}_2\text{O}$  bzw.  $\text{RO}$ ) enthalten. Diese mittlere chemische Zusammensetzung entspricht keiner der typischen Zusammensetzungen technisch erzeugter Gläser.

Mechanische Kennwerte charakterisieren das Materialverhalten bei einer Beanspruchung durch äußere Kräfte oder Momente. Im Gegensatz zu den technisch erzeugten Gläsern wurden mechanische Kennwerte für natürliche Gläser bisher kaum ermittelt. Im Rahmen chemisch-physikalischer Untersuchungen bestimmten Bouska und Povondra [5] auch Härtekennwerte von Tektiten. Die Zahlenwerte lagen in einem Bereich von 8,9 GPa bis 11,9 GPa. Für Obsidiane aus dem Westen der USA wurden von Ericson u. a. [6] Härtekennwerte zwischen 4,8 GPa und 8,3 GPa ermittelt. Zu den Härtekennwerten sowie elastischen und bruchmechanischen Kennwerten von Obsidianen verschiedener Fundorte konnten erste Ergebnisse in [7] vorgestellt werden. Weitere Veröffentlichungen zu mechanischen Kennwerten von natürlichen Gläsern sind zur Zeit nicht bekannt.

Zur Ermittlung mechanischer Kennwerte stehen Standardprüfverfahren zur Verfügung. Härtekennwerte können u.a. mittels der klassischen Vickers-Härteprüfung bestimmt werden. Zur Charakterisierung elastischer Eigenschaften stehen statische und dynamische Prüfverfahren zur Verfügung. Ein statisches Prüfverfahren ist beispielsweise der symmetrische Biegeversuch. Dynamische Verfahren sind das Ultraschall-Impuls-Laufzeit-Verfahren sowie die Resonanzmethode. Beim Standardprüfverfahren zur Ermittlung bruchmechanischer Kennwerte werden gekerbte Proben mit unterschiedlicher Geometrie und Kerbenform genutzt. Typisch sind u.a. die Double Cantilever Beam-Probe (DCB-Probe) oder die Kompakt-Zugprobe mit Spitzkerb (CT-Probe). Blumenauer gibt in [8] einen grundlegenden Überblick über die verschiedenen Standardprüfverfahren.

Die Prüfunsicherheit der Standardprüfverfahren, beispielsweise zur Ermittlung elastischer oder bruchmechanischer Kennwerte, ist gering. Dies ist immer an eine definierte Probengeometrie gebunden. Für die Probenherstellung wird ein relativ großes Materialvolumen benötigt. In der Forschung steht dieses häufig nicht zur Verfügung. Bei geringem Materialvolumen bieten daher Eindringverfahren eine Alternative. Ein Eindringkörper definierter Geometrie wird mit einer festge-

legten Prüfkraft in die polierte Oberfläche einer Probe gedrückt. In Abhängigkeit von der Prüfkraft wird nur ein begrenztes Probenvolumen beansprucht. In Verbindung mit analytischen bzw. empirischen Modellen zur Beschreibung des Eindringvorganges können dann mechanische Kennwerte auch bei geringem Materialvolumen statistisch abgesichert ermittelt werden. Typische Beispiele für die Anwendung von Eindruckverfahren zur Ermittlung von Härtekennwerten sowie elastischen und bruchmechanischen Kennwerten von Gläsern und Keramiken bieten [9 - 14].

Das Ziel dieser Arbeit ist die Ermittlung mechanischer Kennwerte natürlicher Gläser verschiedener weltweiter Fundorte mittels Eindruckverfahren. Für die Probenherstellung stand nur ein geringes Materialvolumen zur Verfügung. Zur Bestimmung der Härte der natürlichen Gläser wird die klassische Vickers-Härteprüfung genutzt. Die bruchmechanischen Kennwerte werden mit dem Indentation-Crack-Length-Verfahren (ICL-Verfahren) ermittelt. Auf der Grundlage bruchmechanischer Kennwerte des ICL-Verfahrens von verschiedenen technisch erzeugten Gläsern als Modellmaterialien (Modellgläser) werden die experimentellen bruchmechanischen Kennwerte der natürlichen Gläser bewertet. Der bei der Anwendung von Eindruckverfahren ausschließlich zugängliche reduzierte Elastizitätsmodul  $E_{\text{red}} = E/(1-\nu^2)$  soll direkt aus der Grundgleichung des Ultrasonic-Contact-Impedance-Verfahrens (UCI-Verfahren) berechnet werden. Zum Nachweis der Richtigkeit des berechneten elastischen Kennwertes sowie zur Bewertung der Prüfunsicherheit des UCI-Verfahrens werden vergleichende Experimente an einer metallischen Härtevergleichsplatte sowie an den Modellgläsern durchgeführt. Die elastischen Kennwerte der Härtevergleichsplatte und der Modellgläser werden mittels des Ultraschall-Impuls-Laufzeit-Verfahrens ermittelt und als Vergleichskennwerte (Sollwerte) genutzt.

Um bei den Zahlenwerten der experimentellen Vickers-Härte und des experimentellen reduzierten Elastizitätsmoduls der natürlichen Gläser ggf. zwischen prüfverfahrensbedingten Einflüssen und der Wirkung inhärenter Eigenschaften der Proben unterscheiden zu können, werden diese Kennwerte auf Basis des theoretisch orientierten Modells nach Makishima, Mackenzie und Yamane (MMY-Modell) berechnet. Dazu erfolgt im ersten Schritt die Verifikation der Richtigkeit der mechanischen Kennwerte aus den Gleichungen des MMY-Modells mittels der experimentellen Kennwerte der Modellgläser. In Abhängigkeit vom Ergebnis der Verifikation soll in einem zweiten Schritt eine Modifizierung ausgewählter Gleichungen vorgenommen werden. Chemische Analysen sowie experimentelle Dichtewerte bilden dann die Grundlage der Anwendung dieser modifizierten Gleichungen auf die natürlichen Gläser. Zur Charakterisierung der natürlichen Gläser werden weiterhin lichtmikroskopische und röntgenographische Verfahren genutzt.

Durch die Experimente auf der Basis verschiedener Eindruckverfahren in Verbindung mit den Modellrechnungen soll im Ergebnis ein Beitrag zur weiteren Vervollständigung der Kenntnisse über die Eigenschaften der natürlichen Gläser geleistet werden.

## **2 Ermittlung mechanischer Kennwerte mittels Eindruckverfahren**

### **2.1 Härteprüfung**

#### **2.1.1 Klassische Härteprüfung**

Das erste Härteprüfverfahren wurde von Mohs entwickelt. Grundlage dieses Ritzhärteverfahrens ist eine Vergleichsskala aus 10 unterschiedlich harten Mineralien. Der niedrigste Härtegrad von 1 wird durch das Mineral Talk und der höchste Härtegrad von 10 durch den Diamanten repräsentiert [15]. Die Standardverfahren der klassischen Härteprüfung, wie beispielsweise das Vickers-Verfahren, wurden vorrangig für die Prüfung von Metallen entwickelt. Das Prinzip basiert auf einer statischen Belastung der Materialoberfläche mit einem Eindringkörper definierter Geometrie. Nach der Entlastung wird der Grad der irreversiblen Verformung über die Fläche des verbleibenden Eindrucks optisch bestimmt. Der Härtekennwert ist definitionsgemäß der Quotient aus Prüfkraft und Fläche des verbleibenden Eindruckes (Kontaktfläche). Bei der klassischen Härteprüfung werden nur die irreversiblen Anteile an der Gesamtverformung erfaßt. Die Vickers-Härte HV wird berechnet nach:

$$HV = \frac{\text{Prüfkraft}}{\text{Kontaktfläche}} = 0,1891 \cdot \frac{F}{d_K^2} \quad (1)$$

mit  $F$  = Prüfkraft und  $d_K$  = arithmetischer Mittelwert der Diagonalenlängen des verbleibenden Eindruckes. Eine Übersicht zu den verschiedenen Verfahren der klassischen Härteprüfung wird beispielsweise in [8] oder [16] gegeben. Die Härteprüfung an spröden Materialien führt in Abhängigkeit von der Prüfkraft häufig zu Rißbildung im Bereich der bleibenden Eindrucke. Um die Rißbildung zu reduzieren, werden spröde Materialien überwiegend mit Prüfkraften zwischen 0,981 mN bis 9,81 N (Mikrohärtebereich) entsprechend ASTM [17] geprüft. Weiterhin besteht im Mikrohärtebereich eine indirekt proportionale Abhängigkeit zwischen der Prüfkraft und dem berechneten Härtekennwert.

#### **2.1.2 Registrierende Härteprüfung**

Der Übergang zu immer kleineren Prüfkraften bei der Ermittlung von Härtekennwerten oder elastischen Kennwerten im Randzonenbereich von Materialien oder dünnen Schichten führte zur Entwicklung der registrierenden Härteprüfung. Das Prinzip der registrierenden Härteprüfung wurde erstmalig durch Fröhlich u.a. in [18] bzw. durch Dengel und Kroeske in [19] beschrieben. Der Unterschied zur klassischen Härteprüfung besteht in der Ermittlung der Kontaktfläche. Bei der registrierenden Härteprüfung wird der vorgegebene Kraftanstieg sowie die resultierende Verschiebung



der Materialoberfläche während des gesamten Eindringvorganges registriert. Ausgewertet wird die entstehende Kraft-Verschiebungs-Kurve. Die Ermittlung der Kontaktfläche erfolgt mittels der Geometrie des Eindringkörpers (z.B. Vickers-Eindringkörper) und aus der Verschiebung  $w$ . Optische Messungen sind deshalb nicht notwendig. Abbildung 1 zeigt schematisch eine Kraft-Verschiebungs-Kurve sowie die Größen zur Berechnung der Universalhärte  $HU$  unter Prüfkraft der registrierenden Härteprüfung.

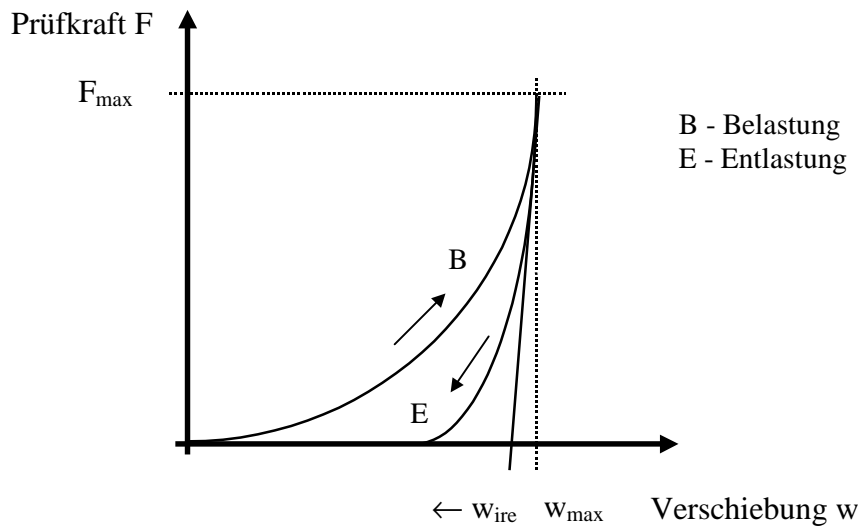


Abbildung 1. Schematische Kraft-Verschiebungs-Kurve der registrierenden Härteprüfung

Die Universalhärte  $HU$  der registrierenden Härteprüfung wird mittels der Gleichung:

$$HU = \frac{\text{Prüfkraft}}{\text{Kontaktfläche}} = \frac{F_{\max}}{c \cdot w_{\max}^2} \quad (2)$$

mit  $F_{\max}$  = maximale Prüfkraft,  $c$  = Formfaktor mit 26,43 für Vickers-Eindringkörper und  $w_{\max}$  = maximale Verschiebung der Materialoberfläche berechnet. Neben den irreversiblen Verformungsanteilen werden bei diesem Verfahren auch die reversiblen Anteile der Gesamtverformung erfaßt. Nach Doerner und Nix [20] kann zusätzlich durch eine lineare Extrapolation des Beginns der Entlastungskurve auf den Wert der Anfangskraft Null (Tangente) eine um den elastischen Anteil reduzierte irreversible Verschiebung  $w_{\text{ire}}$  ermittelt werden. Durch das Einsetzen der irreversiblen Verschiebung  $w_{\text{ire}}$  in Gleichung 2 wird die sogenannte plastische Universalhärte  $HU_{\text{pl}}$  berechnet. Im Gegensatz zur Universalhärte  $HU$  sollte die plastische Universalhärte  $HU_{\text{pl}}$  mit der klassischen Vickers-Härte vergleichbar sein. Scheer und Olaf [21] führten an Kieselglas sowie optischen Gläsern Untersuchungen dazu durch. Für den Punkt der maximalen Prüfkraft  $F_{\max}$  erfolgte die Bestimmung der Kontaktfläche mittels der maximalen Verschiebung  $w_{\max}$  (Abbildung 1). Der berechnete

Zahlenwert der Universalhärte  $H_U$  wurde im Vergleich zu den Zahlenwerten der klassischen Vickers-Härte immer signifikant geringer ermittelt. Als Ursache wurde der große Anteil der reversiblen Verformung an der Gesamtverformung der Gläser angegeben. Wird dagegen die irreversible Verschiebung  $w_{\text{ire}}$  verwendet, führt dies zu deutlich höheren Zahlenwerten bei der sogenannten plastischen Universalhärte  $H_{U_{\text{pl}}}$ . Grau u.a. [22] stellten deshalb die direkte Vergleichbarkeit der Zahlenwerte der Universalhärte  $H_U$  bzw.  $H_{U_{\text{pl}}}$  der registrierenden Härteprüfung mit den Zahlenwerten der Vickers-Härte  $H_V$  der klassischen Vickers-Härteprüfung in Frage. In [22] wird vermutet, daß durch die elastische Rückverformung nach Entlastung, die zur Berechnung der klassischen Vickers-Härte genutzten Eindruckdiagonalen signifikant verändert werden. Dies führt zu Unterschieden zwischen den berechneten Kontaktflächen. Wegen der großen reversiblen Anteile an der Gesamtverformung werden diese Unterschiede besonders bei spröden Materialien (Gläser, Keramiken) spürbar. Neuere Untersuchungen über den Zusammenhang zwischen der Universalhärte  $H_U$ , der plastischen Universalhärte  $H_{U_{\text{pl}}}$  und der Vickers-Härte  $H_V$  wurden von Heermant und Dengel [23] an verschiedenen Metallen durchgeführt. In Abhängigkeit von der Härte der Metalle traten prozentuale Fehler von bis zu 20 % zwischen den Zahlenwerten der Härte der verschiedenen Verfahren auf. Dies wurde wieder auf den reversiblen Anteil an der Gesamtverformung zurückgeführt, obwohl dieser Anteil bei duktilen Metallen signifikant geringer im Vergleich zu Gläsern ist.

Das Ziel der Angleichung der Kennwerte der registrierenden Härteprüfung und der klassischen Vickers-Härte führte zu neuen Korrektur- und Auswertevorschriften. Chudoba [24] stellte dazu ein Modell auf der Basis eines angenommenen virtuellen Kugeleindringkörpers vor. Die reversiblen und irreversiblen Anteile an der Gesamtverformung beim Eindringvorgang werden getrennt betrachtet. Für homogene isotrope Materialien wird dadurch die Berechnung theoretischer Belastungs- und Entlastungskurven möglich. Aus dem Grad der Abweichung zwischen den Modellkurven und den experimentellen Kurven sollen dann Aussagen über Spannungen, Verdichtungs Vorgänge oder Phasenumwandlungen möglich sein. Weiß [25] stellte fest, daß zur Erklärung der Abweichungen zwischen den Kennwerten der registrierenden Härteprüfung und der klassischen Härteprüfung nicht die Veränderung der Eindruckdiagonalen nach Entlastung sowie die daraus resultierenden Unterschiede in den Kontaktflächen, sondern die reversible Verformung der Materialoberfläche um den Eindringkörper bei wirkender Prüfkraft betrachtet werden sollte. Diese reversible Verformung führt zu signifikanten Fehlern bei der Bestimmung des Nullpunktes der Verschiebungskurve. Die Korrektur des Nullpunktes soll nach [25] über die Differenzierung der Funktion, welche den Verlauf der Kraft-Verschiebungskurve beschreibt, erreicht werden können. Eine Umrechnung der Härte-kennwerte der registrierenden Härteprüfung in die klassische Vickers-Härte kann dann mit guter Übereinstimmung erfolgen. Neben der Nullpunktkorrektur soll zusätzlich eine Unterdrückung der Prüfkraftabhängigkeit der Härte-kennwerte im Mikrohärtebereich möglich sein.

### 2.1.3 Härteprüfung mittels des Ultrasonic-Contact-Impedance-Verfahrens (UCI-Verfahren)

Das Ultrasonic-Contact-Impedance-Verfahren (UCI-Verfahren) wurde 1961 für Kleesattel [26] patentiert. Die Beschreibung der Grundlagen dieses Verfahrens erfolgte erstmalig in [27] und [28]. Das UCI-Verfahren basiert auf der dynamischen Bestimmung der Kontaktnachgiebigkeit der Materialoberfläche unter Prüfkraft. Dazu erfolgt die Erfassung der Änderung der Resonanzfrequenz eines mechanischen Schwingstabes, an dessen Spitze ein Vickers-Eindringkörper angebracht ist (UCI-Sonde). Mit zunehmendem Kontakt des Eindringkörpers mit dem Prüfmaterial wird die Frequenz des Schwingstabes erhöht. Aus der Nullfrequenz des mechanischen Schwingstabes in Resonanz  $f_0$  und der Resonanzfrequenz  $f_1$  bei maximaler Prüfkraft wird eine Differenzfrequenz  $\Delta f = (f_1 - f_0)$  ermittelt. Für den Zusammenhang zwischen der Differenzfrequenz und weiteren Parametern wird angenommen:

$$\Delta f \sim K_{\text{UCI}} \cdot E_{\text{Ges}} \cdot \sqrt{A_K} \quad (3)$$

mit  $K_{\text{UCI}}$  = Konstante UCI-Prüfgerät,  $E_{\text{Ges}}$  = Quotient aus Elastizitätsmoduln und Poisson-Zahlen des Eindringkörpers und des Prüfmaterials sowie  $A_K$  = Kontaktfläche zwischen Eindringkörper und Prüfmaterial. Die Differenzfrequenz  $\Delta f$  ist deshalb ein indirektes Maß für die Härte des Prüfmaterials [29]. Neben der Kontaktfläche und spezifischen Parametern der UCI-Sonde (z.B. Schwingstabgeometrie und -material) wird die Differenzfrequenz  $\Delta f$  hauptsächlich durch den Elastizitätsmodul und die Poisson-Zahl des Eindringkörpers und des zu prüfenden Materials beeinflusst. Deshalb besteht die Notwendigkeit einer materialspezifischen Kalibrierung des UCI-Verfahrens bei der Ermittlung der UCI-Härte. Diese Kalibrierung erfolgt mittels drei verschiedener metallischer Vergleichsnormale (Härtevergleichsplatten) [30]. Die material- und sondenspezifischen Kalibrierfaktoren werden geräteintern gespeichert. Von Schiller und Halim [30] durchgeführte Vergleiche zwischen der UCI-Härte und der klassischen Vickers-Härte zeigten eine gute Übereinstimmung für verschiedene unlegierte sowie legierte Stähle. Geringe Abweichungen zwischen den Härtekennwerten wurden auf Unterschiede zwischen den elastischen Kennwerten der untersuchten Stähle und den elastischen Kennwerten der Vergleichsnormale für die Kalibrierung zurückgeführt.

Die Anwendbarkeit des UCI-Verfahrens zur Härteprüfung spröder Materialien konnte ebenfalls nachgewiesen werden. Tietz [31] ermittelte die UCI-Härte von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Keramiken. Zwischen der UCI-Härte und der klassischen Vickers-Härte traten Abweichungen von etwa 10 % auf. Als Ursache wurde eine Abhängigkeit der UCI-Härte von der Oberflächenrauheit des Prüfmaterials festgestellt. Im Ergebnis von Experimenten mittels des UCI-Verfahrens und der klassischen Vickers-Härteprüfung an optischen Gläsern und verschiedene Keramiken wurden in [32] Parameter

für eine direkte Umrechnung der Differenzfrequenz  $\Delta f$  in die UCI-Härte ermittelt. Unterschiede zwischen der interpolierten UCI-Härte und der klassischen Vickers-Härte wurden auf die Änderung der Länge der Eindruckdiagonalen nach Entlastung durch die reversible Rückverformung des Materials zurückgeführt.

## 2.2 Ermittlung elastischer Kennwerte

### 2.2.1 Ausgewählte Modelle zur Beschreibung von Eindringvorgängen

Für die Ermittlung von mechanischen Kennwerten mittels Eindruckverfahren ist eine mathematische Beschreibung des Eindringvorganges durch den Eindringkörper notwendig. Wegen der Komplexität dieses Vorganges wird in den meisten Modellen ein idealisiertes Materialverhalten angenommen. Für rein elastisches Materialverhalten fand Hertz 1882 mathematische Gleichungen für den Radius der Kontaktfläche zwischen zwei Kugeln sowie für die Verschiebung der Materialoberfläche. Eine Übersicht zu den Gleichungen wird beispielsweise in [33] gegeben. Hertz leitete aus dem Bruchverhalten von sprödharten Metallen sowie Gläsern und Kristallen bei einer Beanspruchung durch Kugeleindringkörper ab, daß die maximalen Zugspannungen am Rand der Kontaktfläche auftreten [34]. Dies wird bei der Ermittlung der lokalen Eindruckfestigkeit von Gläsern genutzt [35]. Für eine senkrecht zur Oberfläche eines unendlichen elastischen Halbraumes wirkenden Normalkraft fand Boussinesq Gleichungen für die Spannungen sowie die Verschiebung einer punktförmigen Kontaktfläche (siehe in [36]). Diese Gleichungen haben wegen deren komplexer Form nur theoretische Bedeutung. Im Gegensatz dazu können die Gleichungen von Sneddon [37] und [38] für die Ermittlung von mechanischen Kennwerten mittels Eindruckverfahren genutzt werden. Sneddon [37] fand für die Beschreibung des Eindringens eines Stempels mit kreisförmiger Grundfläche in den elastischen Halbraum analytische Lösungen. Der Stempeldurchmesser  $d_s$  entspricht dabei exakt dem Durchmesser der Kontaktfläche. Die für Eindringverfahren relevante elastische Kontaktnachgiebigkeit  $q_e$  kann nach folgender Gleichung berechnet werden:

$$q_e = \frac{1}{\sqrt{A_s}} \cdot \left( \frac{1}{E_{\text{redI}}} + \frac{1}{E_{\text{redP}}} \right) \quad (4)$$

mit  $q_e$  = elastische Kontaktnachgiebigkeit (elastische Verschiebung der Kontaktfläche),  $E_{\text{redI}} = E_I/(1-\nu_I^2)$  = reduzierter Elastizitätsmodul des Stempels (Eindringkörper),  $E_{\text{redP}} = E_P/(1-\nu_P^2)$  = reduzierter Elastizitätsmodul des elastischen Halbraumes (Prüfmaterial) und  $A_s = (\pi/4 \cdot d_s^2)$  = Kontakt-

fläche zwischen Eindringkörper und Prüfmaterial. Zusätzlich entwickelte Sneddon in [38] eine analytische Lösung für den Eindringvorgang eines kegelförmigen Eindringkörpers.

Weiterhin existieren Modelle, bei denen von einer ausschließlich irreversiblen Verformung des Materials ausgegangen wird. Die irreversible Verformung setzt ein, wenn eine von der Beanspruchung abhängige kritische Fließspannung überschritten wird. Ein typisches Beispiel ist das Gleitlinienmodell von Hill u.a. [39] für isotrope Materialien und Eindringkörper mit Öffnungswinkeln von kleiner  $120^\circ$ . Nach Mulhern [40] ist das Gleitlinienmodell nicht zur Bewertung von Versuchen an spröden Materialien mit Standardeindringkörpern geeignet, da deren Öffnungswinkel ausnahmslos größer sind. Beispielsweise beträgt der Öffnungswinkel des Vickers-Eindringkörpers  $136^\circ$ . Zusätzlich fordert das Gleitlinienmodell ein konstantes Volumen unter dem Eindringkörper während des Eindringvorganges. Für Gläser wurde nachgewiesen, daß eine Belastung der Oberfläche mit Eindringkörpern zu nachweisbaren Verdichtungserscheinungen führt. Marsh berichtete in [41], daß Kieselglas erheblich verdichtet werden kann. Peter [42] stellte für Alkali-Erdalkali-Silicatgläser ebenfalls fest, daß die durch den Eindringkörper erzeugte irreversible Verformung zu einer örtlich begrenzten Verdichtung führt. Ernsberger [43] bestätigte diese Erkenntnisse für Kieselglas, Alkali-Erdalkali-Silicatglas sowie zusätzlich für verschiedene Borosilicatgläser.

Die Gesamtverformung bei Metallen, Gläsern oder Keramiken setzt sich immer aus einem reversiblen sowie irreversiblen Anteil zusammen. Die Entwicklung einer vollständigen analytischen Lösung zur mathematischen Beschreibung des Eindringvorganges unter Berücksichtigung der Gesamtverformung ist bisher nur ansatzweise gelungen. Beispiele dafür sind die Modelle nach Johnson [44] oder Chiang u.a. [45]. Probleme bereitet die Erfassung der nichtrotationssymmetrischen Geometrie der meisten Standardeindringkörper (Vickers, Knoop, Berkovich). Qualitativ können die bei Eindringvorgängen entstehenden Spannungen abgeschätzt werden. Beispielsweise führen diese Spannungen bei Hartmetallen, Gläsern oder Keramiken, in Abhängigkeit von der Eindringkörpergeometrie und der Prüfkraft, zu charakteristischen Rißsystemen. Auf der Grundlage der Länge der Risse dieser Rißsysteme ist die Ermittlung bruchmechanischer Kennwerte möglich [14]. Tanaka [46] analysierte den Zusammenhang zwischen der Kontaktfläche, der realen Größe des irreversibel verformten Bereiches, der Fließspannung sowie der Härte und den elastischen Kennwerten auf der Basis von Experimenten mit Eindruckverfahren. Weiterhin wurde die Korrelation zwischen den mittels des ICL-Verfahrens ermittelten kritischen Spannungsintensitätsfaktoren und den bruchmechanischen Kennwerten aus Standardprüfverfahren untersucht. Um die reversiblen und irreversiblen Anteile an der Gesamtverformung berücksichtigen zu können, enthalten verschiedene Gleichungen zur Berechnung des kritischen Spannungsintensitätsfaktors  $K_{Ic}$  aus dem ICL-Verfahren einen Quotienten aus Härte und Elastizitätsmodul. Tanaka [46] konnte nachweisen, daß auch ohne diesen

Quotienten eine gute Übereinstimmung mit den bruchmechanischen Kennwerten der Standardprüfverfahren erreicht wird. Die Berechnungen in [46] erfolgten mittels der Gleichung:

$$K_{Ic} = \gamma \cdot \frac{F}{c_{RR}^{3/2}} \quad (5)$$

mit  $\gamma$  = Korrekturfaktor für den Eindringkörper,  $F$  = Prüfkraft und  $c_{RR}$  = Radialrißlänge vom Eindruckmittelpunkt bis Reißende. Prinzipiell lagen die Zahlenwerte des kritischen Spannungsintensitätsfaktors des ICL-Verfahrens nach Gleichung 5 innerhalb des Vertrauensbereiches für die experimentellen Kennwerte der Standardprüfverfahren.

Olaf [47] berechnete mittels verschiedener Modelle theoretische Kraft-Verschiebungs-Kurven für Metalle, Gläser und Schichtsysteme und verifizierte die Ergebnisse der Berechnungen auf der Basis experimenteller Kraft-Verschiebungs-Kurven der registrierenden Härteprüfung. Eine gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Modell wurde festgestellt, wenn für die Berechnungen die analytischen Lösungen unter ausschließlicher Berücksichtigung des reversiblen Verformungsanteils genutzt wurden. Der irreversible Verformungsanteil kann vernachlässigt werden. Damit sind die Ergebnisse in [47] ein erster Hinweis darauf, daß die Modelle unter Annahme von rein elastischem Materialverhalten prinzipiell für die Ermittlung von mechanischen Kennwerten mittels Eindruckverfahren geeignet sind. Eine zusammenfassende Darstellung der unterschiedlichen Modelle zur Beschreibung von Eindringvorgängen und deren Anwendung bietet beispielsweise Taube in [48].

### **2.2.2 Ermittlung des reduzierten Elastizitätsmoduls mittels der registrierenden Härteprüfung**

Die Verfahren zur Ermittlung des reduzierten Elastizitätsmoduls  $E_{red} = E/(1-\nu^2)$  aus der registrierenden Härteprüfung gehen auf ein Modell von Loubet u.a. [49] zurück. Das Modell wurde aus experimentellen Be- und Entlastungskurven im Bereich der Mikro- und Makrohärte abgeleitet. Verwendung fanden Vickers-Eindringkörper. Annahme ist, daß die reversiblen und irreversiblen Anteile der Gesamtverformung beim Eindringvorgang getrennt betrachtet werden können. Der Anfangsbereich der Entlastungskurven zeigte einen linearen Verlauf. Aus diesem Verlauf wurde auf eine konstante Kontaktfläche zwischen dem Eindringkörper und der Materialoberfläche am Beginn der Entlastung geschlossen. Mittels einer Tangente an den linearen Teil der Entlastungskurve kann die irreversible Verschiebung  $w_{ire}$  bestimmt werden (Abbildung 1, Abschnitt 2.1.2). Mit dieser und dem Formfaktor für den Eindringkörper wird die Kontaktfläche  $A_K$  berechnet. Aus der Steigung der Tangente kann zusätzlich die Kontaktsteifigkeit  $S_T$  des Prüfmaterials entsprechend der Gleichung:

$$\frac{1}{q_e} = S_T = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \sqrt{A_K} \cdot (E_{\text{redI}} + E_{\text{redP}}) \quad (6)$$

mit  $S_T$  = Kontaktsteifigkeit aus dem Anstieg der Tangente,  $A_K$  = Kontaktfläche,  $E_{\text{redI}} = E_I/(1-\nu_I^2)$  = reduzierter Elastizitätsmodul des Eindringkörpers sowie  $E_{\text{redP}} = E_P/(1-\nu_P^2)$  = reduzierter Elastizitätsmodul des Prüfmateri als ermittelt werden. Die Gleichung 6 entspricht bis auf den Faktor  $2/(\pi)^{1/2}$  der reziproken Form der Gleichung 4 entsprechend der analytischen Lösung für den kreisförmigen Stempel nach Sneddon [37]. Für die Berechnungen mittels Gleichung 6 wird angenommen, daß die projizierte Kontaktfläche  $A_P$  des Vickers-Eindringkörpers der Kontaktfläche  $A_S$  des kreisförmigen Stempels der analytischen Lösung nach Sneddon [37] entsprechen soll. Die mittlere Diagonallänge  $d_K$  der projizierten Kontaktfläche des Vickers-Eindringkörpers wird dem Durchmesser  $d_S$  der Kreisfläche des Stempels in Gleichung 4 gleichgesetzt. Durch den numerischen Faktor  $2/(\pi)^{1/2}$  sollen dabei die Unterschiede zwischen den Flächeninhalten der quadratischen Grundfläche des Vickers-Eindringkörpers (projizierte Kontaktfläche  $A_P$ ) und der Kreisfläche des Stempels nach Sneddon, unter der Bedingung Diagonallänge  $d_K$  gleich Durchmesser  $d_S$ , korrigiert werden. Durch die Umstellung der Gleichung 6 kann dann der reduzierte Elastizitätsmodul des Prüfmateri als  $E_{\text{redP}}$  berechnet werden. Für Stähle sowie  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - und  $\text{ZrO}_2$ -Keramiken wurde eine gute Übereinstimmung zwischen den nach Gleichung 6 ermittelten elastischen Kennwerten und den Literaturwerten festgestellt. Doerner und Nix [20] nutzten das Modell von Loubet u.a. [49] zur Auswertung von Experimenten mit der registrierenden Härteprüfung an Vollmaterialien und isotropen Schichten im Mikrohärtebereich. Die Experimente bestätigten den linearen Verlauf am Anfang der Entlastungskurve. Der berechnete reduzierte Elastizitätsmodul überschätzte beispielsweise für Silizium oder  $\text{SiO}_2$  die Vergleichswerte aus der Literatur um bis zu 20 %. Trotz der festgestellten Abweichungen nutzten Vlassak und Nix in [50] das Modell von Loubet u.a. [49] zur Auswertung von Eindringexperimenten an anisotropen Materialien. Dadurch bestand die Möglichkeit, reduzierte Elastizitätsmoduln von Einkristallen in Abhängigkeit von deren kristallographischer Orientierung zu ermitteln. Oliver und Pharr untersuchten in [51] Kieselglas, Alkali-Erdalkali-Silicatgläser sowie metallische und nichtmetallische Einkristalle mittels der registrierenden Härteprüfung. Dabei wurde festgestellt, daß bei Gläsern und Einkristallen der Anfang der Entlastungskurven einen nichtlinearen Verlauf zeigte. Der nichtlineare Verlauf am Beginn der Entlastung deutet, im Gegensatz zu den Erkenntnissen von Loubet u.a. [49] sowie von Doerner und Nix [20], auf eine Änderung der Größe der Kontaktfläche hin. Danach würde eine Beschreibung der experimentellen Entlastungskurven mittels der Theorie des kreisförmigen Stempels nach Sneddon [37] nur eingeschränkt erfolgen können. Zur Beschreibung des nichtlinearen Verlaufs am Beginn der Entlastungskurve wurden deshalb

Potenzfunktionen genutzt. Die Berechnung der elastischen Kennwerte für die untersuchten Materialien auf der Basis der veränderten Gleichungen in [51] ergab dann maximal einen Zahlenwert des prozentualen Fehlers von etwa 10 % im Vergleich zu den Literaturwerten.

Gubicza u.a. [52] ermittelten auf der Basis von Eindringversuchen mit Vickers-Eindringkörpern und Prüfkraften von bis zu 100 N die Elastizitätsmoduln von Metallen, Keramiken, Polymeren sowie Kieselglas. Die während der Belastung geleistete Gesamtarbeit  $W_t$  sowie die während der Entlastung abgegebene elastische Arbeit  $W_e$  wurden berechnet. Mittels des Quotienten aus Gesamtarbeit  $W_t$  und elastischer Arbeit  $W_e$  in Verbindung mit der analytischen Lösung von Sneddon für das Eindringen eines konischen Eindringkörpers in den elastischen Halbraum [38] erfolgte die Berechnung des Elastizitätsmoduls. Das Problem, daß bei Eindruckverfahren nur der reduzierte Elastizitätsmodul berechenbar ist, wurde durch die Annahme einer einheitlichen Poisson-Zahl von 0,3 für alle Materialien umgangen. Zwischen den berechneten sowie den experimentellen Elastizitätsmoduln aus Standardprüfverfahren konnte ein linearer Zusammenhang festgestellt werden. Eine Angabe zum Korrelationskoeffizienten für die Bewertung der Stärke dieses Zusammenhanges sowie quantitative Aussagen zu den Abweichungen zwischen den elastischen Kennwerten erfolgten jedoch nicht.

### **2.2.3 Direkte Berechnung des reduzierten Elastizitätsmoduls aus der Grundgleichung des Ultrasonic-Contact-Impedance-Verfahrens (UCI-Verfahren)**

Für die Härteprüfung mit dem UCI-Verfahren erfolgt eine Kalibrierung der UCI-Sonde mittels metallischer Vergleichsnormale (Abschnitt 2.1.3). Eine Härteprüfung an Materialien mit davon abweichenden reduzierten Elastizitätsmoduln führt, wegen der Abhängigkeit des UCI-Verfahrens von diesem elastischen Kennwert, zu Fehlern bei der Ermittlung der UCI-Härte. Deshalb muß eine materialspezifische Neukalibrierung erfolgen. Dietz u. a. [53] ermittelten erstmalig die reduzierten Elastizitätsmoduln von  $Al_2O_3$ - und  $ZrO_2$ -Materialien mittels der umgestellten Kalibriergleichung des UCI-Verfahrens:

$$1/E_{redP} = \frac{1/E_{redN} + 1/E_{redI}}{(HV + H'_{UCI})^{1/2}} - 1/E_{redI} \quad (7)$$

mit  $E_{redP}$  = reduzierter Elastizitätsmodul des Prüfmaterials,  $E_{redN}$  = reduzierter Elastizitätsmodul des Vergleichsnormals,  $E_{redI}$  = reduzierter Elastizitätsmodul des Vickers-Eindringkörpers, HV = klassische Vickers-Härte sowie  $H'_{UCI}$  = Anzeigewert UCI-Härte ohne Elastizitätsmodulkorrektur. Im Vergleich zu den reduzierten Elastizitätsmoduln aus der Resonanzmethode (Standardprüfverfahren)



betrug der prozentuale Fehler bei den  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Materialien etwa 4 % und bei den  $\text{ZrO}_2$ -Materialien etwa 1 %.

Wegen der Abhängigkeit vom reduzierten Elastizitätsmodul sollte dieser elastische Kennwert auch direkt aus der Grundgleichung des UCI-Verfahrens berechenbar sein. Für das Schwingungssystem aus Schwingstab mit Vickers-Eindringkörper in Kontakt mit dem Prüfmaterial gilt nach Gladwell und Kleesattel [28] folgende Gleichung:

$$\Phi = (2\pi)^2 \cdot \left(1 + \frac{\pi \Delta f}{f_0}\right) \cdot \left(\frac{\Delta f}{f_0}\right) = \frac{q_s}{(q_p + q_l)} \quad (8)$$

mit  $f_0$  = Nullfrequenz des mechanischen Schwingstabes in Resonanz sowie  $\Delta f$  = Differenzfrequenz. Die Messung der Frequenz  $f_1$  erfolgt beim Anlegen der maximalen Prüfkraft. Aus der Nullfrequenz des Schwingstabes  $f_0$  und dessen Frequenz  $f_1$  wird die Differenzfrequenz  $\Delta f = f_1 - f_0$  berechnet. Der Schwingungsterm  $\Phi$  entspricht dem Quotienten aus der statischen Nachgiebigkeit des Schwingstabes  $q_s$  sowie der Summe der Kontaktnachgiebigkeit des Prüfmaterials  $q_p$  und des Vickers-Eindringkörpers  $q_l$ . Wird die Summe  $(q_p + q_l)$  als Maß für die Verschiebung der Kontaktfläche zwischen dem Vickers-Eindringkörper und der Oberfläche des Prüfmaterials aufgefaßt, kann die dynamische Kontaktnachgiebigkeit  $q_{\text{UCI}}$  des UCI-Verfahrens mittels der Gleichung:

$$q_p + q_l = q_{\text{UCI}} = \frac{q_s}{\Phi} \quad (9)$$

mit  $q_s$  = statische Nachgiebigkeit des mechanischen Schwingstabes und  $\Phi$  = Schwingungsterm aus Gleichung 8 berechnet werden. Kleesattel und Gladwell [27] analysierten den Kontakt zwischen dem Vickers-Eindringkörper der UCI-Sonde sowie der Oberfläche des Prüfmaterials. Die Abbildung 2 zeigt schematisch die Kraft-Verschiebungs-Kurve für das UCI-Verfahren. Die Beanspruchung mit der statischen Prüfkraft  $F_{\text{st}}$  der UCI-Sonde führt zu einer Verschiebung  $w_{\text{st}}$  der Kontaktfläche zwischen dem Vickers-Eindringkörper und der Oberfläche des Prüfmaterials bis zum Punkt B. Diese Verschiebung entspricht dem Prinzip der klassischen Vickers-Härteprüfung. Beim UCI-Verfahren wird der statischen Prüfkraft  $F_{\text{st}}$  zusätzlich ein alternierender Kraftanteil mit  $(F \cdot \sin \omega t)$  überlagert. Die Kontaktfläche zwischen dem Vickers-Eindringkörper und dem Prüfmaterial schwingt dann zwischen den Punkten A und C (Abbildung 2). Nach [27] tritt bei Nullfrequenzen  $f_0$  von größer 70000 Hz und einem Quotienten aus alternierendem Kraftanteil und statischer Prüfkraft von kleiner 0,1 keine weitere irreversible Verformung mehr auf. Die Verformung des Prüfmaterials im Bereich der Punkte A und C ist reversibel und damit rein elastisch.

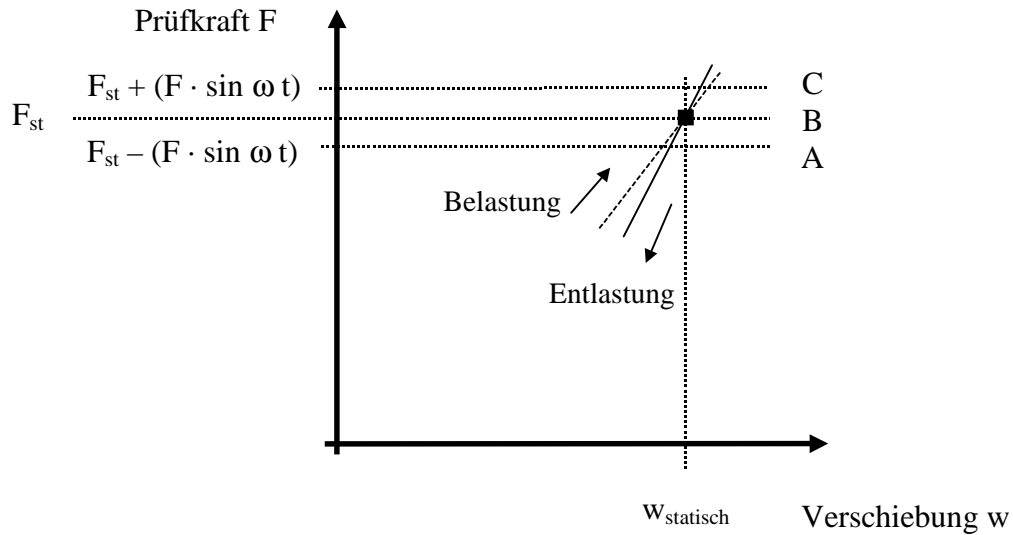


Abbildung 2. Schematische Kraft-Verschiebungs-Kurve des UCI-Verfahrens nach [27]

Um die dynamische Kontaktnachgiebigkeit  $q_{UCI}$  (Gleichung 9) zur Ermittlung von Härtekennwerten nutzen zu können, bewerteten Kleesattel und Gladwell [28] die Modelle zur Beschreibung des Eindringvorganges. Wegen der Kontaktverhältnisse beim UCI-Verfahren am Punkt der maximalen Prüfkraft wurde eine gute Übereinstimmung mit der analytischen Lösung nach Sneddon [37] für das Eindringen eines Stempels mit kreisförmiger Grundfläche (Gleichung 4) festgestellt und diese genutzt. Annahme für das UCI-Verfahren ist dabei, daß die dynamische Kontaktnachgiebigkeit  $q_{UCI}$  weitgehend der elastischen Kontaktnachgiebigkeit  $q_e$  entspricht ( $q_{UCI} \approx q_e$ ). Da im Gegensatz zur analytischen Lösung nach Sneddon [37] die Ermittlung der dynamischen Kontaktnachgiebigkeit  $q_{UCI}$  mittels eines Vickers-Eindringkörpers erfolgt, wird ebenfalls zur Korrektur der Kontaktflächeninhalte ein numerischer Faktor  $m$  eingeführt. Die mittlere Diagonalenlänge  $d_K$  der Kontaktfläche des Vickers-Eindringkörpers soll wieder dem Durchmesser  $d_s$  in Gleichung 4 entsprechen. Dies ist mit der Vorgehensweise bei der registrierenden Härteprüfung vergleichbar (Abschnitt 2.2.2). Nach Kleesattel und Gladwell [28] dient folgende Gleichung als Grundlage zur Ermittlung mechanischer Kennwerte mittels des UCI-Verfahrens:

$$q_{UCI} = \frac{q_s}{\Phi} \approx q_e = m \cdot \frac{1}{\sqrt{A_K}} \cdot \left( \frac{1}{E_{redI}} + \frac{1}{E_{redP}} \right) \quad (10)$$

mit  $q_s$  = statische Nachgiebigkeit des Schwingstabes (Parameter der UCI-Sonde),  $\Phi$  = Schwingungsterm (Gleichung 8),  $m$  = numerischer Faktor für Vickers-Eindringkörper mit 0,9300,  $E_{redI}$  = reduzierter Elastizitätsmodul des Eindringkörpers,  $E_{redP}$  = reduzierter Elastizitätsmodul des Prüfmaterials sowie  $A_K$  = Kontaktfläche zwischen Eindringkörper und Prüfmaterial. Im Gegensatz zur

klassischen Vickers-Härteprüfung (Kontaktfläche des Eindringkörpers  $A_{OF}$ , Gleichung 1) wird als Bezugskontaktfläche die projizierte Kontaktfläche des Vickers-Eindringkörpers  $A_P$  entsprechend:

$$A_P = \frac{d_K^2}{2} \quad (11)$$

mit  $d_K$  = arithmetischer Mittelwert der Diagonalenlängen verwendet. Dies entspricht wieder der Vorgehensweise bei der registrierenden Härteprüfung. Durch Einsetzen der projizierten Kontaktfläche des Vickers-Eindringkörpers  $A_P$  in die Gleichung 10 wird die endgültige Form der Grundgleichung des UCI-Verfahrens mit:

$$\frac{q_s}{\Phi} = 0,9300 \cdot \sqrt{2} \cdot \frac{1}{d_K} \cdot \left( \frac{1}{E_{redI}} + \frac{1}{E_{redP}} \right) \quad (12)$$

erhalten. Das Produkt  $(0,9300 \cdot \sqrt{2})$  wird zum Korrekturparameter  $cv = 1,3152$  zusammengefaßt. Durch Umstellung der Gleichung 12 steht beispielsweise die mittlere Diagonalenlänge  $d_K$  zur Berechnung der UCI-Härte zur Verfügung. Die Grundgleichung des UCI-Verfahrens (Gleichung 10) bzw. in Form der Gleichung 12 zeigt, daß prinzipiell auch der reduzierte Elastizitätsmodul  $E_{redP}$  des Prüfmaterials ermittelt werden kann. Dazu ist die mittlere Diagonalenlänge  $d_K$  notwendig.

Vergleichbar der klassischen Vickers-Härteprüfung hinterläßt der Vickers-Eindringkörper der UCI-Sonde nach Entlastung (Prüfkraft = 0) einen bleibenden Eindruck. Die Länge der irreversibel verformten zwei Diagonalen des bleibenden Eindruckes im Material kann vermessen werden. Die Diagonalen können für die Berechnung des reduzierten Elastizitätsmoduls nur genutzt werden wenn angenommen wird, daß nach der Entlastung der Materialoberfläche keine signifikanten Veränderungen mehr auftreten. Beispielsweise steht diese Annahme jedoch im Gegensatz zu den Aussagen in [19] oder [22]. Prinzipiell erzeugt der Vickers-Eindringkörper in Abhängigkeit von der Prüfkraft einen hohen Anfangsdruck auf der Prüfmaterialoberfläche. Nach Bückle [54] kann dieser Druck nur durch das sofortige Eindringen unter irreversibler Verformung längs der scharfen Kanten des Vickers-Eindringkörpers vom Prüfmaterial abgebaut werden. Der Eindringvorgang wird fortgesetzt, bis ein Gleichgewichtszustand zwischen den irreversibel verformten Anteilen längs der scharfen Kanten und den nur reversibel verformten Anteilen im Bereich der Seitenflächen des Vickers-Eindringkörpers entsteht. Mittels Härteprüfung an verschiedenen metallischen und nichtmetallischen Materialien erbrachte Bückle [54] den Nachweis, daß die irreversibel verformten Diagonalen nach Entlastung unverändert bleiben. Die Rückverformung der nur reversibel verformten Anteile im Bereich des bleibenden Eindruckes verändert nur dessen Form und ist ohne signifikanten

Einfluß auf die Länge der Diagonalen. Meyer und Aberle [55] bestätigten diese Feststellung. Im Gegensatz zur angenommenen Änderung der Diagonalenlänge in [19] oder [22] als Ursache für die Abweichungen zwischen der klassischen Vickers-Härte und den Härtekennwerten der registrierenden Härteprüfung, wird in [55] die Auswirkung des reversibel verformten Bereichs um die Kontaktfläche zwischen dem Eindringkörper und der Materialoberfläche am Anfang des Eindringvorganges diskutiert. Dieser verformte Bereich führt zu Fehlern bei der Bestimmung des Nullpunktes der Kraft-Verschiebungs-Kurve der registrierenden Härteprüfung und in der Folge zu Fehlern bei der Ermittlung der Gesamtverschiebung der Materialoberfläche (Eindringtiefe). Diese Einschätzung wird ebenfalls von Weiß [25] geteilt (Abschnitt 2.1.2). Die Bewertungen stützen damit die Richtigkeit der getroffenen Annahme, daß die Diagonalen für die Ermittlung des reduzierten Elastizitätsmoduls mit dem UCI-Verfahren durch Messungen am verbleibenden Eindruck nach Entlastung gewonnen werden können. Vergleichbar der klassischen Vickers-Härteprüfung wird die Diagonalenlänge  $d_K$  als Mittelwert der zwei Einzeldiagonalen berechnet.

Für die direkte Berechnung des reduzierten Elastizitätsmoduls eines unbekannten Prüfmateri als auf der Basis der Grundgleichung des UCI-Verfahrens gilt unter Berücksichtigung des empirischen Korrekturparameters  $cv$  die Gleichung:

$$E_{redP} = \frac{cv}{\left( q_{UCI} - \frac{cv}{E_{redI} \cdot d_K} \right) \cdot d_K} \quad (13)$$

mit  $E_{redP}$  = reduzierter Elastizitätsmodul des Prüfmateri als,  $cv$  = Korrekturparameter für den Vickers-Eindringkörper,  $q_{UCI}$  = dynamische Kontaktnachgiebigkeit (Gleichung 8 und 9),  $E_{redI}$  = reduzierter Elastizitätsmodul des Vickers-Eindringkörpers sowie  $d_K$  = mittlere Diagonalenlänge des verbleibenden Eindruckes. In [56] wurde erstmalig die Gleichung 13 zur Ermittlung des reduzierten Elastizitätsmoduls von Gläsern genutzt. Dazu standen UCI-Sonden mit Nennprüfkraften von 3,0 N und 8,6 N und Vickers- bzw. Kugleindringkörpern zur Verfügung. Im Mittel aller Gläser wurden die reduzierten Elastizitätsmoduln nach Herstellerangaben (Sollwerte) um etwa 10 % durch die berechneten elastischen Kennwerte des UCI-Verfahrens überschätzt. Im Ergebnis konnte abgeleitet werden, daß beispielsweise eine signifikante Abhängigkeit der Richtigkeit der elastischen Kennwerte des UCI-Verfahrens von den Zahlenwerten des Korrekturparameters  $cv$  für den Vickers-Eindringkörper besteht. Grundsätzlich bestätigten diese ersten Ergebnisse, daß im Gegensatz zur üblichen Vorgehensweise nach [53] der reduzierte Elastizitätsmodul aus der Grundgleichung des UCI-Verfahrens auch direkt und ohne die Nutzung von Vergleichsnormen ermittelt werden kann.

## 2.2.4 Empirische Korrekturparameter $c_v$ für den Vickers-Eindringkörper zur Berechnung des reduzierten Elastizitätsmoduls

Der numerische Faktor  $m$  für den Vickers-Eindringkörper sowie die Kontaktfläche  $A_K$  (projizierte Fläche  $A_P$  oder Kontaktoberfläche  $A_{OF}$ ) entsprechend dem Term der elastischen Kontaktnachgiebigkeit  $q_e$  (Gleichung 10) wurden im Zusammenhang mit der Anwendung von Eindruckverfahren in der Literatur wiederholt diskutiert.

Für den Faktor  $m$  ermittelten Gladwell und Kleesattel [28] experimentell einen Zahlerwert von 0,9300. Angaben zu den Experimenten bzw. zu getroffenen Annahmen erfolgten dafür nicht. Als Bezugskontaktfläche  $A_K$  wurde die projizierte Fläche  $A_P$  des Vickers-Eindringkörpers (Gleichung 11) genutzt [28]. Damit ergibt die Auflösung der projizierten Kontaktfläche nach der Diagonalenlänge  $d_K$  in Gleichung 12 entsprechend des Produktes  $(0,9300 \cdot \sqrt{2})$  einen Zahlenwert des Korrekturparameters  $c_v$  von 1,3152.

Loubet u.a. [49], Doerner und Nix [20] bzw. Vlassak und Nix [50] stellten fest, daß Fehler bei der Berechnung der elastischen Kontaktnachgiebigkeit unter nichtrotationsymmetrischen Eindringkörpern in Verbindung mit dem Modell für den kreisförmigen Stempel nach Sneddon [37] auftraten. Diese Fehler wurden auf Unterschiede in den Flächeninhalten zwischen kreisförmigen bzw. quadratischen Querschnitten zurückgeführt, wenn der Kreisdurchmesser  $d_s$  gleich dem arithmetischen Mittelwert der Diagonalenlänge  $d_K$  des Quadrates entsprechen soll. Zur Korrektur wurde als Faktor  $m$  der Term  $(\pi)^{1/2}/2$  eingeführt. Dessen Berechnung ergibt einen Zahlenwert von 0,8862. Verwendet wurde weiterhin die projizierte Kontaktfläche  $A_P$  (Gleichung 12). Entsprechend des Produktes  $(0,8862 \cdot \sqrt{2})$  beträgt dann der Zahlenwert für den Korrekturparameter  $c_v$  1,2533.

King [57] analysierte mittels numerischer Verfahren die Kraft-Verschiebungs-Kurven von flachen Eindringkörpern mit kreisförmigen, quadratischen oder dreieckigen Querschnitten. Auch diese Analysen zeigten, daß bei der Anwendung der Lösung von Sneddon [37] auf nichtrotationssymmetrische Eindringkörper Fehler bei der Berechnung der elastischen Kontaktnachgiebigkeit auftreten. Für quadratische Querschnitte berechnete King [57] den Zahlenwert für den Faktor  $m$  mit 0,8756 neu. Im Gegensatz zur Vorgehensweise in [20, 28, 49, 50] bezieht King den numerischen Faktor  $m$  jedoch auf die mit dem Prüfmateriale in Kontakt stehende Oberfläche  $A_{OF}$  des Vickers-Eindringkörpers. Dies entspricht der klassischen Vickers-Härteprüfung. Die Berechnung der Oberfläche  $A_{OF}$  erfolgt nach:

$$A_{OF} = \frac{d_K^2}{2 \sin \alpha} = \frac{d_K^2}{1,8544} \quad (14)$$

mit  $d_K$  = arithmetischer Mittelwert der Diagonalenlänge und  $\alpha = 68^\circ$  (halber Öffnungswinkel des Vickers-Eindringkörpers). Entsprechend des Produktes ( $0,8756 \cdot \sqrt{1,8544}$ ) aus dem Faktor  $m$  und der umgestellten Kontaktfläche  $A_{OF}$  wird damit ein Zahlenwert von 1,1924 für den Korrekturparameter  $c_v$  erhalten.

Hendrix [58] stellte für Vickers-Eindringkörper fest, daß die Anwendung des Korrekturparameters  $c_v$  gleich 1,2533 nach [20, 49, 50] zu einer Überschätzung der experimentellen elastischen Kontaktnachgiebigkeit führt. Durch die Berechnung der theoretischen Spannungen unter verschiedenen Eindringkörpern konnte im ersten Schritt abgeleitet werden, daß eine Abhängigkeit der elastischen Kontaktnachgiebigkeit von der Form des Eindringkörpers (kreisförmig bzw. quadratisch) bestehen muß. Die Abbildung 3 stellt schematisch die Spannungsverläufe am Beispiel verschiedener Eindringkörperformen mit kreisförmiger Kontaktfläche nach [58] dar.

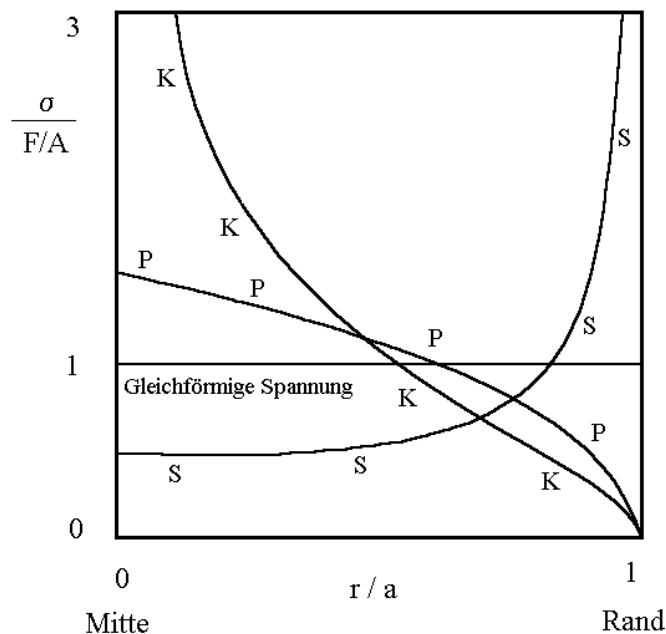


Abbildung 3. Theoretischer Verlauf der Spannung in Abhängigkeit vom Quotienten aus dem Radius  $r$  des Eindringkörpers und dem Kontaktradius  $a$  nach [58]

Zwischen dem Verlauf der Spannungen bestehen deutliche Unterschiede. Die mittels der analytischen Lösung für den flachen kreisförmigen Stempel (S) [37] berechnete Spannung wird am Rand der Kontaktfläche unendlich. Nach Hendrix [58] tritt diese Singularität auch dann auf, wenn die Kontaktflächenform quadratisch ist. Im Gegensatz dazu wird die mittels der Lösung für den kegelförmigen Eindringkörper (K) [38] berechnete Spannung im Bereich der Mitte der Kontaktfläche unendlich. Die Spannungssingularitäten am Rand bzw. im Bereich der Mitte der Kontaktfläche können demnach als Grenzzustände aufgefaßt werden. Bei der Berechnung mittels der Lösung für den parabelförmigen Eindringkörper (P) nach [51] tritt dagegen ein stetiger Verlauf der Spannung auf.

Daraus leitete Hendrix [58] ab, daß der Faktor  $m$  weiterhin signifikant von der Spannung unter dem Eindringkörper abhängen muß. Problematisch ist, daß die Spannung unter den Eindringkörpern bisher noch nicht experimentell ermittelt werden konnte. Zur Berechnung des Faktors  $m$  für den Vickers-Eindringkörper mittels numerischer Verfahren nimmt Hendrix [58] deshalb eine gleichförmige Spannung unter dem Eindringkörper an und erhält damit einen Zahlenwert von 0,9945. Im Gegensatz zu King [57] verwendet Hendrix [58] für die Berechnungen zusätzlich den Korrekturterm  $(\pi)^{1/2}/2$  und ermittelt abschließend einen Zahlenwert von 0,8814. Bezugskontaktfläche  $A_K$  ist dabei, wie bei King in [57], wieder die Oberfläche  $A_{OF}$  des Vickers-Eindringkörpers (Gleichung 14). Entsprechend des Produktes  $(0,8814 \cdot \sqrt{1,8544})$  beträgt dann der Zahlenwert gleich 1,2003 für den Korrekturparameter  $c_v$ . Abschließend bewertet Hendrix [58] den Faktor  $m$  nach King [57] als eine Art Grenzwert zur Berücksichtigung des Eindringkörpers bei der Berechnung der elastischen Kontaktnachgiebigkeit.

Die Tabelle 1 zeigt in einer Übersicht die verschiedenen Faktoren  $m$ , die Bezugskontaktflächen sowie die berechneten Korrekturparameter  $c_v$  für den Vickers-Eindringkörper.

Tabelle 1. Empirische Korrekturparameter  $c_v$  für den Vickers-Eindringkörper

Literatur	Faktor $m$	Bezugskontaktfläche $A_K$	Korrekturparameter $c_v$
[28]	0,9300	projizierte Fläche $A_P$ (Gleichung 11)	1,3152
[20], [49], [50]	0,8862	projizierte Fläche $A_P$ (Gleichung 11)	1,2533
[58]	0,8814	Oberfläche $A_{OF}$ (Gleichung 14)	1,2003
[57]	0,8756	Oberfläche $A_{OF}$ (Gleichung 14)	1,1924

## 2.3 Vergleichende Experimente mittels technisch erzeugter Gläser zur Berechnung des reduzierten Elastizitätsmoduls aus der Grundgleichung des UCI-Verfahrens und Ermittlung der klassischen Vickers-Härte

### 2.3.1 Technisch erzeugte Gläser und experimentelle Kennwerte

Für die vergleichenden Experimente zur direkten Berechnung des reduzierten Elastizitätsmoduls aus der Grundgleichung des UCI-Verfahrens wurden technisch erzeugte Gläser als Modellmaterialien ausgewählt (Modellgläser). Diese kommerziell verfügbaren Gläser zeigen einen hohen Grad an Stabilität und Homogenität der mechanischen Eigenschaften sowie Spannungsfreiheit unabhängig von der Herstellungsladung. Durch die Auswahl wurden die typischen Zahlenwerte der Vickers-Härte und der elastischen Kennwerte technisch erzeugter Gläser berücksichtigt. Die Abmessung der Modellglasproben betrug etwa 40 mm x 40 mm x 10 mm. Das Planschleifen erfolgte mittels SiC-Schleifmittel (mittlere Korngröße 10  $\mu\text{m}$ ). Anschließend wurden die Prüfflächen mittels Diamant-

pulver (mittlere Korngröße 1 µm) bis zur optischen Qualität ( $R_a < 0,02 \mu\text{m}$ ) poliert. Die Tabelle 2 zeigt die Probenbezeichnung, den Glastype und das Glassystem, die mittlere Dichte sowie die experimentell ermittelten elastischen Kennwerte der Modellgläser. Die Berechnung der reduzierten Elastizitätsmoduln  $E_{\text{red}} = E/(1-\nu^2)$  erfolgte aus den experimentellen elastischen Einzelkennwerten ( $E_{\text{US}}$  und  $\nu_{\text{US}}$ ).

Tabelle 2. Technisch erzeugte Gläser (Modellgläser) und experimentelle Kennwerte

Probe	Glastype	Glassystem	Dichte [kg m <sup>-3</sup> ]	$E_{\text{US}}$ [GPa]	$\nu_{\text{US}}$ [-]	$E_{\text{red}}$ [GPa]
<b>SF</b>	Schwerflint	Bleisilicatglas, etwa 50 Mol-% PbO	6053	50,3	0,25	53,7
<b>LF</b>	Leichtflint	Bleisilicatglas, etwa 12 Mol-% PbO	3205	61,5	0,22	64,6
<b>ZK</b>	Zinkkron	Borosilicatglas, etwa 17 Mol-% ZnO	2718	66,0	0,24	70,0
<b>SL</b>	Kieselglas	Silicatglas	2210	71,6	0,17	73,7
<b>K</b>	Kron	Alkali-Erdalkali-Silicatglas	2529	72,6	0,21	75,9
<b>SK</b>	Schwerkron	Borosilicatglas, etwa 21 Mol-% BaO, etwa 5 Mol-% ZnO	3374	78,1	0,26	83,8
<b>BK</b>	Borkron	Borosilicatglas	2513	81,6	0,21	85,4
<b>PSK</b>	Phosphat- schwerkron	Borosilicatglas, etwa 12 Mol-% BaO	2906	83,0	0,22	87,2
<b>LaK</b>	Lanthankron	Silicoboratglas, etwa 32 Mol-% BaO, etwa 5 Mol-% La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4151	81,9	0,30	90,0
<b>SSK</b>	Doppel- schwerkron	Borosilicatglas, etwa 27 Mol-% BaO, etwa 6 Mol-% ZnO	3772	84,6	0,27	91,3

Die elastischen Kennwerte der Modellgläser ( $E_{\text{US}}$  und  $\nu_{\text{US}}$ ) wurden mittels des Ultraschall-Impuls-Laufzeit-Verfahrens ermittelt. Krautkrämer und Krautkrämer beschreiben in [59] dessen Grundlagen. Bei diesem Standardprüfverfahren wird die Geschwindigkeit von longitudinalen und transversalen Ultraschallwellen ( $v_{\text{long}}$  bzw.  $v_{\text{trans}}$ ) im Material bestimmt. Dazu wurde das Ultraschallprüfgerät USD 15 (Fa. Krautkrämer GmbH & Co., Hürth) verwendet. Mittels dieser Geschwindigkeiten sowie der Dichte können dann elastische Kennwerte berechnet werden. Zur Erzeugung der longitudinalen Ultraschallwellen wurde der Prüfkopf G5KB mit einer Prüffrequenz von 5 MHz eingesetzt und zur Erzeugung der transversalen Ultraschallwellen der Prüfkopf K4KY mit einer Prüffrequenz von 4 MHz. Pro Modellglas erfolgte je Ultraschallwellenart eine Einzelmessung. Die Schallgeschwindigkeiten, die Gleichungen sowie die elastischen Einzelkennwerte der Modellgläser wurden im Anhang B zusammengefaßt. Die Dichte der Modellgläser wurde mit Hilfe der Auftriebsmethode in Wasser ( $\vartheta = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ) zweimal pro Modellglasprobe bestimmt. Die Berechnung der Dichte  $\rho_0$  erfolgte mittels der Gleichung:

$$\rho_0 = \frac{m_0 \cdot \rho_{\text{Wasser}}}{\Delta m} \quad (15)$$



mit  $m_0$  = Masse der Probe in Luft,  $\rho_{\text{wasser}}$  = Dichte des temperierten Wassers bei 20 °C gleich 998,2 kg m<sup>-3</sup> und  $\Delta m$  = verdrängte Masse an Wasser als Massendifferenz. Die empirische Standardabweichung betrug etwa  $\pm 1,5$  % vom jeweiligen Mittelwert der Modellgläser.

### 2.3.2 Aufbau und Funktion des UCI-Prüfgerätes

Das UCI-Prüfgerät basiert auf dem Prinzip von Kleesattel [26]. Die Abbildung 4 zeigt den schematischen Aufbau der Sonde des UCI-Prüfgerätes (Fa. Kautkrämer GmbH & Co. Hürth).

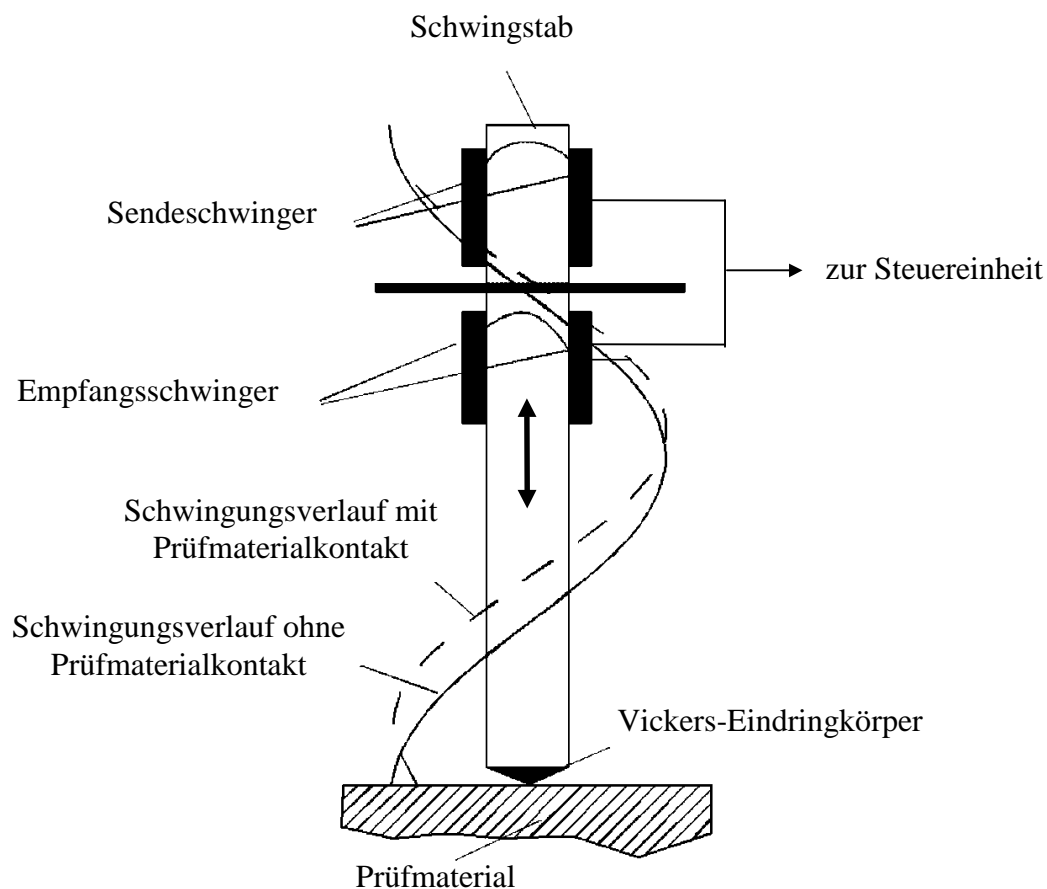


Abbildung 4. Schematischer Aufbau der UCI-Sonde nach [30]

Der Schwingstab wird durch zwei Sendeschwinger (Piezokristalle) zu sinusförmigen Schwingungen mit Frequenzen um 77000 Hz angeregt. An dessen Ende ist ein Vickers-Eindringkörper (Diamant) angebracht. Konstruktiv bedingt wird in longitudinaler Richtung die 1. Oberschwingung ausgebildet. Im Bereich des Vickers-Eindringkörpers entsteht wegen der Lage eines der drei Schwingungsbäuche eine maximale Schwingungsamplitude. In Abhängigkeit von der Länge, vom Querschnitt, der Masse sowie der Federkonstante des Schwingstabes entsteht eine charakteristische Nullfrequenz

$f_0$ . Der Kontakt des Vickers-Eindringkörpers mit der Materialoberfläche führt zu einer Rückstellkraft. Diese erzeugt eine Resonanzfrequenzverschiebung in Richtung einer Frequenz  $f_1$ , welche durch zwei Empfangsschwinger (Piezokristalle) erfaßt wird. Die wirkende Rückstellkraft resultiert aus dem statischen Anteil der Federkraft  $F_{st}$  sowie der überlagerten Kraftamplitude ( $F \cdot \sin \omega t$ ). Aus der Nullfrequenz  $f_0$  und der Frequenz  $f_1$  wird die Differenzfrequenz  $\Delta f = f_1 - f_0$  berechnet. Von der UCI-Sonde werden die Meßwerte periodisch aktualisiert und an die Steuereinheit des UCI-Prüfgerätes weitergeleitet. Die für jede UCI-Sonde spezifischen Parameter (Abschnitt 2.1.3) sind geräteintern gespeichert und werden bei der Inbetriebnahme automatisch in die Steuereinheit eingelesen. Alle Daten und Meßwerte können über eine Schnittstelle an einen Rechner übertragen werden.

### 2.3.3 Bedingungen der vergleichenden Experimente

Zur Durchführung der vergleichenden Experimente standen UCI-Sonden mit Vickers-Eindringkörpern sowie Nennprüfkraften von 3,0 N bzw. 8,6 N sowie das UCI-Steuergerät MICRODUR II (Fa. Krautkrämer GmbH & Co. Hürth) zur Verfügung. Die Erfassung der Frequenzen  $f_0$  und  $f_1$  sowie die Berechnung der Differenzfrequenz  $\Delta f$  erfolgte mittels der Software PROCOM (Fa. Krautkrämer GmbH & Co. Hürth).

Folgende allgemeine Bedingungen wurden für die vergleichenden Experimente festgelegt:

- Zur Vermeidung von Eigenschwingungen wurden die Proben mittels Ultraschallkoppelpaste an die dämpfende Probenauflage der Stativplatte des UCI-Prüfgerätes angekoppelt.
- Die Nennprüfkraften der UCI-Sonden (3,0 N bzw. 8,6 N) wurden jeweils 10 s gehalten.
- Pro Prüfkraft wurden zehn gleichmäßig über die Probe verteilte Einzelprüfungen vorgenommen.
- Um eine gegenseitige Beeinflussung der Prüfeindrücke auszuschließen, betrug der Abstand zwischen diesen mindestens 1 mm.
- Nach Entlastung der Prüfmaterialoberfläche erfolgte sofort die Vermessung der Längen der zwei Diagonalen des verbleibenden Eindrucks mittels des Meßsystems des Mikrohärteprüfgerätes HMV-2000 (Fa. Shimadzu).
- Die Diagonalenlänge  $d_K$  wurde als arithmetischer Mittelwert der zwei Diagonalen des verbleibenden Eindrucks berechnet.

Die Ermittlung der dynamischen Kontaktnachgiebigkeit  $q_{UCI}$  erfolgte mittels der Gleichungen 8 und 9 (Abschnitt 2.2.3). Nach [60] wird für die verwendeten UCI-Sonden nur ein Typ des mechanischen Schwingstabes eingesetzt. Das Schwingstabmaterial sowie die Schwingstabgeometrie der UCI-

Sonden ist identisch. Für die statische Nachgiebigkeit  $q_s$  der Schwingstäbe gilt deshalb ein Zahlenwert von  $3,32 \cdot 10^{-5} \text{ mm N}^{-1}$ . Nach [60] beträgt der Zahlenwert des reduzierten Elastizitätsmoduls  $E_{\text{redI}}$  für die Vickers-Eindringkörper gleich 1146,62 GPa. Die Berechnung des reduzierten Elastizitätsmoduls aus dem UCI-Verfahren erfolgte nach Gleichung 13 (Abschnitt 2.2.3). Alle Korrekturparameter  $c_v$  für den Vickers-Eindringkörper (Tabelle 1) wurden in die Berechnungen mit einbezogen (Abschnitt 2.2.4). Die klassische Vickers-Härte wurde nach Gleichung 1 ermittelt (Abschnitt 2.1.1). Der typische Anwendungsfall des UCI-Verfahrens ist die Härteprüfung an Metallen. Im ersten Schritt wurden deshalb vergleichende Experimente mittels einer metallischen Härtevergleichsplatte (HVP) der Vickers-Härte HV von 8,8 GPa (Sollwert) durchgeführt. Mittels des Ultraschall-Impuls-Laufzeit-Verfahrens wurden die elastischen Einzelkennwerte bestimmt. Der damit berechnete reduzierte Elastizitätsmodul der HVP betrug 223,4 GPa (Sollwert). Die experimentelle Dichte (Gleichung 15), die Meßwerte des Ultraschall-Impuls-Laufzeit-Verfahrens und die elastischen Einzelkennwerte der Härtevergleichsplatte (HVP) können Anhang B entnommen werden.

## 2.4 Ergebnisse der vergleichenden Experimente und Diskussion

### 2.4.1 Klassische Vickers-Härte und reduzierter Elastizitätsmodul aus der Grundgleichung des UCI-Verfahrens einer metallischen Härtevergleichsplatte

Die Tabelle 3 zeigt die Ergebnisse der Vickers-Härteprüfung nach verschiedenen Verfahren (UCI-Verfahren bzw. klassische Vickers-Härteprüfung) an der metallischen Härtevergleichsplatte (HVP) aus 10 Einzelprüfungen ( $n = 10$ ).

Tabelle 3. Ergebnisse der Vickers-Härteprüfung an der metallischen Härtevergleichsplatte

<b>Sollwert HV = 8,8 GPa</b>	<b>Prüfkraft 3,0 N</b>	<b>Prüfkraft 8,6 N</b>
HV <sub>UCI</sub> [GPa] (Anzeigewert)	8,9	8,9
$v$ [%]	1,1	1,1
W [GPa]	0,1	0,1
$f_{\%}$ [%]	1,1	1,1
$d_K$ [mm] (optisch)	0,0250	0,0425
$v$ [%]	0,8	0,7
HV [GPa] (Gleichung 1)	8,9	8,8
$v$ [%]	1,1	1,1
W [GPa]	0,1	0,1
$f_{\%}$ [%]	1,1	0,0

Für die UCI-Härte HV<sub>UCI</sub> (Anzeigewert) sowie die Vickers-Härte HV (Gleichung 1) der Prüfkraft 3,0 N wurde eine sehr gute Wiederholpräzision erreicht. Die empirischen Variationskoeffizienten  $v$

betragen für beide Kennwerte nur etwa 1 %. Eine sehr gute Wiederholpräzision zeigen ebenfalls die Prüfungen mit der Prüfkraft von 8,6 N. Unabhängig von der Prüfkraft beträgt der prozentuale Fehler  $f_{\%}$  der angezeigten UCI-Härte nur etwa 1 % im Vergleich zum Sollwert der Härtevergleichsplatte. Bei der klassischen Vickers-Härte HV der Prüfkraft 8,6 N wurde dagegen keine Abweichung zum Sollwert von 8,8 GPa festgestellt. Die klassische Vickers-Härte HV der Prüfkraft von 3,0 N überschätzt den Sollwert der HVP, vergleichbar der UCI-Härte, geringfügig. Der prozentuale Fehler  $f_{\%}$  beträgt auch etwa 1 %. Als Ursache dafür sind beispielsweise subjektive Meßfehler möglich. Bei der Prüfkraft von 3,0 N ist im Vergleich zur Prüfkraft von 8,6 N die Diagonalenlänge  $d_K$  etwa um den Faktor 2 kleiner. Prinzipiell nimmt mit sinkender Diagonalenlänge der Fehler der Messung zu. Dies gilt trotz des verwendeten speziellen optischen Meßsystems des Härteprüfgerätes. Weiterhin ist die klassische Vickers-Härte im Mikrohärtbereich indirektproportional zur Prüfkraft. Dieser sogenannte Eindruckgrößeneffekt wird bei Prüfkraften von kleiner 5,0 N zunehmend beobachtet [8]. Die Richtigkeit der experimentellen Vickers-Härte wird in der Praxis mittels Härtevergleichsplatten bewertet. Bezogen auf den Sollwert der Härtevergleichsplatte darf unter Wiederholbedingungen der prozentuale Fehler  $f_{\%}$  des arithmetischen Mittelwertes der experimentellen Vickers-Härte maximal  $\pm 2$  % betragen. Die Ergebnisse in Tabelle 3 zeigen, daß diese Bedingung unabhängig vom Prüfverfahren (UCI-Verfahren bzw. klassische Vickers-Härteprüfung) erfüllt wird. Bezogen auf das UCI-Verfahren verdeutlicht dies die Güte der Kalibrierung für die Härteprüfung an Metallen. Für die klassische Vickers-Härteprüfung wird damit der Nachweis über die Funktionsfähigkeit der Kombination aus den UCI-Sonden und dem optischen Meßsystem des Härteprüfgerätes HMV-2000 erbracht. In Tabelle 3 wird weiterhin die halbe Weite  $W$  des Vertrauensbereich für den Mittelwert der Stichprobe angegeben. Dieser Vertrauensbereich schließt mit einer Irrtumswahrscheinlichkeit  $\alpha$  den wahren Wert der Grundgesamtheit ein. Wie in der Technik üblich, wurde eine Irrtumswahrscheinlichkeit  $\alpha$  von 5 % angenommen. Der Wert für den Term  $(t/n^{1/2})$  mit  $n = 10$  (Anzahl der Einzelprüfungen) zur Berechnung des Vertrauensbereiches beträgt 0,71.

Die Tabelle 4 zeigt die Ergebnisse zur Ermittlung des reduzierten Elastizitätsmoduls nach Gleichung 13 (UCI-Verfahren) für die metallische Härtevergleichsplatte (HVP) in Abhängigkeit vom Korrekturparameter  $c_v$  aus 10 Einzelprüfungen ( $n = 10$ ). Die mittlere Nullfrequenz  $f_0$  für die UCI-Sonde der Nennprüfkraft 3,0 N betrug 77387 Hz. Für die mittlere Differenzfrequenz  $\Delta f$  wurden 255 Hz berechnet. Für die UCI-Sonde der Nennprüfkraft 8,6 N wurde eine mittlere Nullfrequenz  $f_0$  von 77525 Hz sowie eine mittlere Differenzfrequenz  $\Delta f$  von 433 Hz ermittelt. Die empirische Streuung betrug für alle mittleren Frequenzwerte maximal 1 Hz. Unabhängig von der Prüfkraft liegt der Zahlenwert des empirischen Variationskoeffizienten  $v$  für den reduzierten Elastizitätsmodul kleiner 1 % (Tabelle 4). Auch die halbe Weite  $W$  des Vertrauensbereiches ist mit etwa 1,5 GPa relativ ge-

ring. Dies ist auf die sehr gute Wiederholpräzision für die Parameter Diagonalenlänge sowie Null- und Differenzfrequenz zurückzuführen.

Tabelle 4. Reduzierter Elastizitätsmodul der metallischen Härtevergleichsplatte (HVP)

<b>Sollwert <math>E_{\text{red}} = 223,4 \text{ GPa}</math> <math>n = 10</math></b>	<b><math>E_{\text{red}}</math> <math>cv=1,3152</math></b>	<b><math>E_{\text{red}}</math> <math>cv=1,2533</math></b>	<b><math>E_{\text{red}}</math> <math>cv=1,2003</math></b>	<b><math>E_{\text{red}}</math> <math>cv=1,1924</math></b>
<b>Prüfkraft 3,0 N</b>				
Mittelwert [GPa]	248,7	234,6	222,7	221,0
$\nu$ [%]	0,9	0,9	0,9	0,9
W [GPa]	1,6	1,5	1,4	1,4
$f_{\%}$ [%]	11,3	5,0	-0,4	-1,1
<b>Prüfkraft 8,6 N</b>				
Mittelwert [GPa]	244,8	231,0	219,3	217,6
$\nu$ [%]	0,8	0,8	0,8	0,8
W [GPa]	1,4	1,3	1,2	1,2
$f_{\%}$ [%]	9,5	3,4	-1,9	-2,6

In der Abbildung 5 wurde der reduzierte Elastizitätsmodul der Härtevergleichsplatte (HVP) in Abhängigkeit vom Korrekturparameter  $cv$  für den Vickers-Eindringkörper dargestellt (Tabelle 4). Prüfkraftunabhängig ist eine signifikante Abhängigkeit der Zahlenwerte des reduzierten Elastizitätsmoduls aus dem UCI-Verfahren vom Korrekturparameter  $cv$  erkennbar.

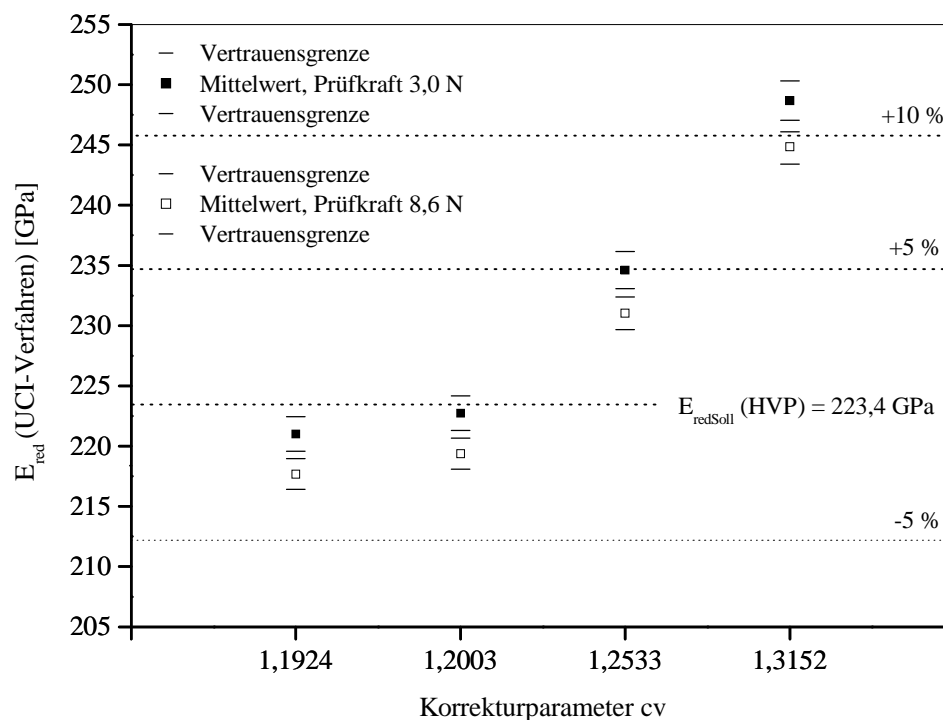


Abbildung 5. Abhängigkeit des reduzierten Elastizitätsmoduls des UCI-Verfahrens (Gleichung 13) vom Korrekturparameter  $cv$  am Beispiel der metallischen Härtevergleichsplatte

Mit steigendem Zahlenwert des Korrekturparameters  $c_v$  steigt auch der berechnete Zahlenwert des reduzierten Elastizitätsmoduls. Weiterhin tritt mit dem Korrekturparameter  $c_v$  von 1,3152 nach [28] das Maximum der Abweichungen zwischen dem reduzierten Elastizitätsmodul des UCI-Verfahrens und dem Sollwert der HVP von 223,4 GPa auf. Der prozentuale Fehler beträgt im Mittel etwa 10 % für beide Prüfkraften. Signifikant geringer ist der prozentuale Fehler beim Korrekturparameter  $c_v$  von 1,2533 nach [20, 49, 50]. Dieser beträgt im Mittel noch etwa 4 % (Tabelle 4). Bei beiden Korrekturparametern wird der Sollwert der Härtevergleichsplatte deutlich überschätzt. Mit dem Zahlenwert des Korrekturparameters  $c_v$  von 1,2003 nach [58] tritt das Minimum der Abweichungen zum Sollwert der Härtevergleichsplatte auf. Für die Prüfkraft 3,0 N liegt der Betrag des prozentualen Fehlers bei nur 0,4 % und für die Prüfkraft von 8,6 N bei nur etwa 2 %. Im Gegensatz zum Korrekturparameter  $c_v$  von 1,2003 wird beim Zahlenwert des Korrekturparameters  $c_v$  von 1,1924 nach [57] wieder eine geringe Zunahme der Abweichungen zum Sollwert der Härtevergleichsplatte (HVP) festgestellt.

Aus den Ergebnissen der vergleichenden Experimente an der Härtevergleichsplatte kann abgeleitet werden, daß die Richtigkeit des aus der Grundgleichung des UCI-Verfahrens (Gleichung 13) berechneten reduzierten Elastizitätsmoduls signifikant vom Zahlenwert des Korrekturparameters  $c_v$  abhängt. Dabei fällt auf, daß die Unrichtigkeit des reduzierten Elastizitätsmoduls bei Verwendung der Korrekturparameter 1,2003 und 1,1924 auf Basis der Kontaktoberfläche  $A_{OF}$  (Gleichung 14) deutlich geringer im Vergleich zu den Korrekturparametern auf Basis der projizierten Fläche  $A_P$  (Gleichung 11) ist. Da prinzipiell subjektive Fehler bei der Anwendung des UCI-Verfahrens nicht ausgeschlossen werden können, sollte weiterhin die Prüfsicherheit des Verfahrens abgeschätzt werden. Dies kann beispielsweise durch die Angabe einer symmetrischen Fehlergrenze erfolgen. Die symmetrische Fehlergrenze muß deutlich größer als die Zufallskomponente der Stichprobenprüfung sein. Der Vertrauensbereich kann in erster Näherung als Zufallskomponente der Prüfsicherheit aufgefaßt werden. Die halbe Weite  $W$  des Vertrauensbereiches (Irrtumswahrscheinlichkeit  $\alpha$  von 5 %) lag für den reduzierten Elastizitätsmodul der Härtevergleichsplatte signifikant kleiner 2 % (Tabelle 4). Dies dokumentiert den geringen Einfluß von subjektiven Fehlern auf das UCI-Verfahren. Neben bruchmechanischen Kennwerten wurden in [61] beispielsweise auch elastische Kennwerte mittels des Biegeversuchs (Standardprüfverfahren) ermittelt. Bezogen auf die Sollwerte lagen die Prüfergebnisse für die elastischen Kennwerte innerhalb einer symmetrischen Fehlergrenze von 5 %. Entsprechend der halben Weite  $W$  des Vertrauensbereiches für die metallische Härtevergleichsplatte ist die Annahme der symmetrischen Fehlergrenze von 5 % des Standardprüfverfahrens Biegeversuch auch für das UCI-Verfahren sinnvoll (Tabelle 4). Die sehr gute Wiederholpräzision für die Parameter Diagonalenlänge sowie Null- und Differenzfrequenz unter den Bedingungen der vergleichenden Experimente läßt dies auch für die Modellgläser

erwarten. Deshalb können 10 Einzelprüfungen pro Modellglas für eine statistische Bewertung als ausreichend betrachtet werden. Zwischen der metallischen Härtevergleichsplatte und den Modellgläsern bestehen jedoch deutliche Unterschiede in den Materialeigenschaften. Beispielsweise zeigen Metalle bei einer mechanischen Beanspruchung vorwiegend duktiles Verhalten. Dagegen sind die Modellgläser vollständig spröde. Zusätzlich bestehen bei Metallen und spröden Materialien Unterschiede in der Größe der reversiblen und irreversiblen Anteile an der Gesamtverformung. Beispielsweise beträgt der Quotient aus Vickers-Härte und reduziertem Elastizitätsmodul 0,04 für die metallischen Härtevergleichsplatte. Bei Gläsern dagegen liegt dieser Zahlenwert bei etwa 0,08. Diese Zahlenwerte zeigen, daß bei den Modellgläsern der reversible Anteil an der Gesamtverformung überwiegt. Eine Abhängigkeit der Eignung der empirischen Korrekturfaktoren  $c_v$  (Tabelle 1) von den reversiblen und irreversiblen Anteilen an der Gesamtverformung kann prinzipiell nicht ausgeschlossen werden. Deshalb werden auch bei den Modellgläsern alle Korrekturparameter  $c_v$  in die vergleichenden Experimente einbezogen.

#### **2.4.2 Klassische Vickers-Härte und reduzierter Elastizitätsmodul aus der Grundgleichung des UCI-Verfahrens für die Modellgläser**

Die Tabellen 5 und 6 zeigen die Ergebnisse der klassischen Vickers-Härteprüfung und der Ermittlung des reduzierten Elastizitätsmoduls mittels des UCI-Verfahrens. Entsprechend Abschnitt 2.4.1 erfolgte zusätzlich immer die Berechnung der halben Weite  $W$  des Vertrauensbereiches. Die mittlere Nullfrequenz  $f_0$  für die UCI-Sonde der Nennprüfkraft 3,0 N betrug 77388 Hz und die empirische Streuung maximal 2 Hz. Die mittleren Differenzfrequenzen  $\Delta f$  der Modellgläser können der Tabelle 5 entnommen werden. Für die UCI-Sonde der Nennprüfkraft 8,6 N wurde eine mittlere Nullfrequenz  $f_0$  von 77531 Hz ermittelt. Die empirische Streuung betrug maximal 1 Hz. Der Tabelle 6 können die mittleren Differenzfrequenzen  $\Delta f$  der Modellgläser für die Prüfkraft von 8,6 N entnommen werden. Zur Berechnung der prozentualen Fehler  $f_{\%}$  der reduzierten Elastizitätsmoduln des UCI-Verfahrens in den Tabellen 5 und 6 wurden einheitlich die reduzierten Elastizitätsmoduln aus dem Ultraschall-Impuls-Laufzeit-Verfahren (Standardprüfverfahren) der Modellgläser als Sollwerte genutzt. Diese Sollwerte können der Tabelle 2 entnommen werden. Die mittlere Diagonallänge  $d_K$  wird gleichzeitig zur Berechnung der klassischen Vickers-Härte (Gleichung 1) und zur Ermittlung des reduzierten Elastizitätsmoduls des UCI-Verfahrens (Gleichung 13) genutzt (Tabellen 5 und 6). Im Vergleich der Ergebnisse der Prüfkraft von 3,0 N betrug der empirische Variationskoeffizient  $v$  der mittleren Diagonallänge  $d_K$  maximal 2 % bei den Modellgläsern ZK und LaK (Tabelle 5). In der Folge führt dies ungefähr zu einer Verdoppelung dieses statistischen Kennwertes

für die experimentelle Vickers-Härte HV 0,3. So beträgt beispielsweise der empirische Variationskoeffizient  $v$  beim Modellglas ZK etwa 4 %.

Tabelle 5. Prüfgebnisse der Modellgläser mit der 3,0 N-UCI-Sonde (Mittelwerte,  $n = 10$ )

Probe	$d_K$ [mm]	HV 0,3 [GPa]	$\Delta f$ [Hz]	$E_{red}$ [GPa] cv=1,3152	$E_{red}$ [GPa] cv=1,2533	$E_{red}$ [GPa] cv=1,2003	$E_{red}$ [GPa] cv=1,1924
<b>SF</b>	0,0423	3,1	121	60,6	57,6	55,1	54,7
$v$ [%]	1,2	3,2	0,8	1,7	1,6	1,6	1,6
<b>W [GPa]</b>		0,1		0,7	0,6	0,6	0,6
<b>f% [%]</b>				12,8	7,3	2,6	1,9
<b>LF</b>	0,0327	5,2	109	71,3	67,8	64,7	64,3
$v$ [%]	1,2	1,9	0,9	2,0	1,9	1,9	1,9
<b>W [GPa]</b>		0,1		1,0	0,9	0,9	0,9
<b>f% [%]</b>				10,4	5,0	0,2	-0,5
<b>ZK</b>	0,0319	5,5	115	77,2	73,3	70,0	69,5
$v$ [%]	1,9	3,6	0,9	1,9	1,9	1,9	1,9
<b>W [GPa]</b>		0,1		1,1	1,0	0,9	0,9
<b>f% [%]</b>				10,3	4,7	0,0	-0,7
<b>SL</b>	0,0283	7,2	106	80,4	76,4	73,0	72,5
$v$ [%]	1,4	2,8	0,9	2,0	2,0	1,9	1,9
<b>W [GPa]</b>		0,1		1,1	1,1	1,0	1,0
<b>f% [%]</b>				9,1	3,7	-0,9	-1,6
<b>K</b>	0,0308	5,9	118	82,8	78,7	75,1	74,6
$v$ [%]	1,3	3,4	0,8	1,4	1,5	1,5	1,5
<b>W [GPa]</b>		0,1		0,9	0,9	0,9	0,8
<b>f% [%]</b>				9,1	3,7	-1,1	-1,7
<b>SK</b>	0,0304	6,0	128	91,3	86,7	82,7	82,2
$v$ [%]	1,6	3,3	0,8	1,3	1,4	1,3	1,3
<b>W [GPa]</b>		0,1		0,9	0,9	0,8	0,8
<b>f% [%]</b>				8,9	3,5	-1,3	-1,9
<b>BK</b>	0,0296	6,3	130	96,1	91,2	87,1	86,5
$v$ [%]	1,4	3,2	0,8	1,8	1,8	1,8	1,7
<b>W [GPa]</b>		0,1		1,2	1,1	1,1	1,1
<b>f% [%]</b>				12,5	6,8	2,0	1,3
<b>PSK</b>	0,0292	6,5	130	97,2	92,3	88,1	87,4
$v$ [%]	1,0	1,5	0,8	1,0	1,1	1,0	1,0
<b>W [GPa]</b>		0,1		0,7	0,7	0,6	0,6
<b>f% [%]</b>				11,5	5,8	1,0	0,2
<b>LaK</b>	0,0313	5,7	141	98,2	93,2	89,0	88,3
$v$ [%]	1,9	3,5	0,7	2,1	2,1	2,1	2,2
<b>W [GPa]</b>		0,1		1,5	1,5	1,4	1,4
<b>f% [%]</b>				9,1	3,6	-1,1	-1,9
<b>SSK</b>	0,0319	5,5	146	100,4	95,3	90,9	90,3
$v$ [%]	1,3	1,8	1,4	2,1	2,1	2,1	2,1
<b>W [GPa]</b>		0,1		1,5	1,4	1,4	1,4
<b>f% [%]</b>				9,1	4,0	-0,4	-1,1

Bei den Prüfungen an den Modellgläsern mit einer Prüfkraft von 8,6 N wurden dagegen auch empirische Variationskoeffizienten  $v$  der mittleren Diagonalenlänge  $d_K$  von größer 2 % festgestellt (Tabelle 6). Dies betrifft die Modellgläser SL, BK und PSK. Dadurch steigen auch die empirischen



Variationskoeffizienten  $v$  für die experimentelle Vickers-Härte HV 0,86 auf über 4 % an. Das Maximum mit etwa 5 % wurde beim Modellglas BK festgestellt.

Tabelle 6. Prüfgebnisse der Modellgläser mit der 8,6 N-UCI-Sonde (Mittelwerte,  $n = 10$ )

Probe	$d_K$ [mm]	HV 0,86 [GPa]	$\Delta f$ [Hz]	$E_{red}$ [GPa] cv=1,3152	$E_{red}$ [GPa] cv=1,2533	$E_{red}$ [GPa] cv=1,2003	$E_{red}$ [GPa] cv=1,1924
<b>SF</b>	0,0723	3,0	206	60,1	57,1	54,6	54,2
$v$ [%]	1,1	3,2	1,0	1,5	1,4	1,5	1,5
<b>W [GPa]</b>		0,1		0,6	0,6	0,6	0,6
<b>f% [%]</b>				11,9	6,3	1,7	0,9
<b>LF</b>	0,0560	5,1	187	71,0	67,4	64,4	64,0
$v$ [%]	1,1	2,0	1,1	1,4	1,3	1,3	1,4
<b>W [GPa]</b>		0,1		0,7	0,6	0,6	0,6
<b>f% [%]</b>				9,9	4,3	-0,3	-0,9
<b>ZK</b>	0,0541	5,4	193	76,0	72,2	68,9	68,5
$v$ [%]	1,1	1,9	0,5	1,3	1,2	1,3	1,3
<b>W [GPa]</b>		0,1		0,7	0,6	0,6	0,6
<b>f% [%]</b>				8,6	3,1	-1,6	-2,1
<b>SL</b>	0,0481	6,9	186	82,8	78,7	75,1	74,6
$v$ [%]	2,1	4,3	1,6	3,3	3,3	3,2	3,2
<b>W [GPa]</b>		0,2		1,9	1,9	1,7	1,7
<b>f% [%]</b>				12,3	6,8	1,9	1,2
<b>K</b>	0,0527	5,7	198	80,3	76,3	72,9	72,3
$v$ [%]	1,7	3,5	0,5	2,2	2,2	2,2	2,2
<b>W [GPa]</b>		0,1		1,3	1,2	1,1	1,1
<b>f% [%]</b>				5,8	0,5	-4,0	-4,7
<b>SK</b>	0,0509	6,2	213	90,0	85,4	81,5	81,0
$v$ [%]	1,0	1,6	1,4	1,2	1,2	1,2	1,2
<b>W [GPa]</b>		0,1		0,8	0,7	0,7	0,7
<b>f% [%]</b>				7,4	1,9	-2,7	-3,3
<b>BK</b>	0,0505	6,3	218	93,5	88,8	84,7	84,1
$v$ [%]	2,2	4,8	0,5	2,5	2,5	2,5	2,4
<b>W [GPa]</b>		0,2		1,6	1,6	1,5	1,4
<b>f% [%]</b>				9,5	4,0	-0,8	-1,5
<b>PSK</b>	0,0486	6,8	211	93,9	89,1	85,1	84,5
$v$ [%]	2,3	4,4	0,5	2,3	2,4	2,2	2,2
<b>W [GPa]</b>		0,2		1,6	1,5	1,4	1,4
<b>f% [%]</b>				7,7	2,2	-2,1	-3,1
<b>LaK</b>	0,0544	5,4	246	98,0	93,0	88,8	88,1
$v$ [%]	1,3	3,7	0,8	1,7	1,8	1,8	1,8
<b>W [GPa]</b>		0,1		1,2	1,2	1,1	1,1
<b>f% [%]</b>				8,9	3,3	-1,3	-2,1
<b>SSK</b>	0,0583	5,5	246	99,2	94,2	89,9	89,3
$v$ [%]	1,3	1,8	1,6	2,4	2,3	2,3	2,4
<b>W [GPa]</b>		0,1		1,7	1,6	1,5	1,5
<b>f% [%]</b>				8,7	3,2	-1,5	-2,2

Im Vergleich zur Härteprüfung an der metallischen Härtevergleichsplatte (Tabelle 3, Abschnitt 2.4.1) besteht bei den Modellgläsern unabhängig von der Prüfkraft eine Tendenz zu erhöhten empirischen Variationskoeffizienten für die mittlere Diagonalenlänge  $d_K$ . Für die spröden Modellgläser kann erfahrungsgemäß die Wiederholpräzision trotzdem noch als sehr gut eingeschätzt werden. Bei

den Modellgläsern SF, LF, ZK, SL, K und LaK wurde die Vickers-Härte HV 0,86 kleiner im Vergleich zur Vickers-Härte HV 0,3 ermittelt. Als Ursache für Abnahme der Zahlenwerte der Vickers-Härte mit steigender Prüfkraft kann die Prüfkraftabhängigkeit im Mikrohärtebereich (Prüfkraft kleiner 9,81 N) durch den Eindruckgrößeneffekt angenommen werden. Subjektive Einflußgrößen bei der Härteprüfung überlagern vermutlich bei den anderen Modellgläsern diesen Effekt.

Über die Richtigkeit der Zahlenwerte der Vickers-Härte der Modellgläser in den Tabellen 5 und 6 können keine quantitativen Aussagen getroffen werden. Prinzipiell werden die Zahlenwerte der Vickers-Härte signifikant durch die Prüfbedingungen beeinflusst. Für die Prüfkraften von 3,0 N bzw. 8,6 N liegen nicht für alle Modellgläser Vergleichskennwerte vor. Dukino u.a. [62] ermittelten klassisch die Vickers-Härte ausgewählter Gläser. Bei einer Prüfkraft von 3,0 N wurden 4,8 GPa für das Bleisilicatglas SF 17 und 6,8 GPa für das Borosilicatglas BK 7 angegeben. Daraus kann geschlossen werden, daß in der Regel die klassische Vickers-Härte von Bleisilicatgläsern geringer im Vergleich zu Borosilicatgläsern ist. Unabhängig von der Prüfkraft wurden für die Modellgläser SF und LF des Systems Bleisilicat ebenfalls niedrigere Vickers-Härten im Vergleich zu den Modellgläsern ZK, SSK, BK und PSK des Systems Borosilicat festgestellt (Tabellen 5 und 6). Deshalb kann begründet davon ausgegangen werden, daß die klassische Vickers-Härte in dieser Untersuchung richtig ermittelt wurde.

Unabhängig von der Prüfkraft zeigen auch die reduzierten Elastizitätsmoduln aus dem UCI-Verfahren der Modellgläser relativ geringe empirische Variationskoeffizienten  $v$  (Tabellen 5 und 6). Diese liegen in der Größenordnung von 2 %. Das Maximum mit etwa 3 % wurde bei einer Prüfkraft von 8,6 N für das Modellglas SL ermittelt. Damit wird für die reduzierten Elastizitätsmoduln des UCI-Verfahrens eine sehr gute Wiederholpräzision erreicht. Grundlage dafür sind wieder die geringen empirischen Variationskoeffizienten  $v$  der Parameter Diagonalenlänge sowie Null- und Differenzfrequenz, welche als Meßgrößen in die Berechnungen nach Gleichung 13 eingehen. Die im Vergleich zu den Ergebnissen der metallischen Härtevergleichsplatte auftretende Tendenz zu erhöhten Variationskoeffizienten  $v$  kann beispielsweise auf die Sprödigkeit der Modellgläser sowie die Unterschiede im Gesamtverformungsverhalten zwischen den Metallen und den Gläsern zurückgeführt werden. Damit ist die erhöhte Streuung überwiegend materialbedingt. Auch die prozentualen Fehler  $f_{\%}$  für die Modellgläser in den Tabellen 5 und 6 zeigen, daß unabhängig von den Prüfkraften der UCI-Sonden die Richtigkeit des reduzierten Elastizitätsmoduls nach Gleichung 13 signifikant von den Zahlenwerten des Korrekturparameters  $c_v$  abhängt. Der prozentuale Fehler bezogen auf die Sollwerte nimmt mit sinkendem Zahlenwert des Korrekturparameters  $c_v$  ( $1,3152 \rightarrow 1,2533 \rightarrow 1,2003$ ) ab. Beim Korrekturparameter  $c_v$  gleich 1,3152 liegen beispielsweise für alle Modellgläser die Beträge der prozentualen Fehler in einem Bereich von etwa 6 % bis 13 %. Mit diesem Korrekturparameter werden die Sollwerte der Modellgläser aus dem Ultraschall-Impuls-Laufzeit-Verfahren

ren deutlich überschätzt. Mit dem Korrekturparameter  $cv$  gleich 1,2003 liegen die Beträge der prozentualen Fehler dagegen nur in einem Bereich von etwa 1 % bis 3 %. Die Übereinstimmung zwischen den experimentellen Kennwerten und den Sollwerten des Ultraschall-Impuls-Laufzeit-Verfahrens ist sehr gut. Dies gilt unabhängig von den verwendeten Prüfkraften. Mit dem Korrekturparameter  $cv$  gleich 1,1924 ist tendenziell eine Zunahme des Betrages der prozentualen Fehler zu beobachten. Eine Ausnahme davon bilden nur die Modellgläser SF, LF, BK und PSK bei einer Prüfkraft von 3,0 N und die Modellgläser SF und SL bei einer Prüfkraft von 8,6 N. Die signifikante Abhängigkeit der Richtigkeit des reduzierten Elastizitätsmoduls des UCI-Verfahrens bei den Modellgläsern vom Zahlenwert des Korrekturparameters  $cv$  korreliert sehr gut mit den Ergebnissen für die metallische Härtevergleichsplatte (Tabelle 4, Abbildung 5). Damit kann nachgewiesen werden, daß beispielsweise weder die Prüfbedingungen (Prüfkraften 3,0 N bzw. 8,6 N) noch die reversiblen und irreversiblen Anteile an der Gesamtverformung ( $HV/E_{red}$  der HVP gleich 0,04 bzw.  $HV/E_{red}$  der Gläser etwa 0,08) entscheidend für die Richtigkeit der Zahlenwerte der Korrekturparameter  $cv$  im Zusammenhang mit der Berechnung des reduzierten Elastizitätsmoduls des UCI-Verfahrens sind. Annahme beim UCI-Verfahren ist, daß die dynamische Kontaktnachgiebigkeit  $q_{UCI}$  weitgehend der elastischen Kontaktnachgiebigkeit  $q_e$  nach Sneddon [37] entspricht ( $q_{UCI} \approx q_e$ ). Für die Modellgläser wurde deshalb die dynamische Kontaktnachgiebigkeit  $q_{UCI}$  und die elastische Kontaktnachgiebigkeit  $q_e$  ( $cv$ ) in Abhängigkeit von den Korrekturparametern  $cv$  berechnet. Die Tabelle 7 zeigt die Ergebnisse der Berechnungen für die Prüfkraft von 3,0 N. Diese wurden in der Abbildung 6 graphisch dargestellt. In der Tabelle 8 wurden die Ergebnisse der Berechnungen für die Prüfkraft von 8,6 N zusammengefaßt. Die graphische Darstellung dieser Ergebnisse erfolgt in der Abbildung 7. In den Tabellen und Abbildungen erfolgte die Ordnung der berechneten Mittelwerte immer nach steigenden Zahlenwerten.

Tabelle 7. Dynamische Kontaktnachgiebigkeit  $q_{UCI}$  sowie elastische Kontaktnachgiebigkeit  $q_e$  in Abhängigkeit vom Korrekturparameter  $cv$  (Mittelwerte, Prüfkraft 3,0 N)

Probe	$q_{UCI} \cdot 10^{-4} [\text{mm N}^{-1}]$ Sollwert	$q_e \cdot 10^{-4} [\text{mm N}^{-1}]$ $cv=1,3152$	$q_e \cdot 10^{-4} [\text{mm N}^{-1}]$ $cv=1,2533$	$q_e \cdot 10^{-4} [\text{mm N}^{-1}]$ $cv=1,2003$	$q_e \cdot 10^{-4} [\text{mm N}^{-1}]$ $cv=1,1924$
SSK	4,4751	4,8704	4,6412	4,4449	4,4156
LaK	4,6466	5,0405	4,8032	4,6001	4,5698
BK	5,0152	5,6026	5,3389	5,1131	5,0795
PSK	5,0265	5,5700	5,3078	5,0833	5,0499
SK	5,1197	5,5400	5,2792	5,0560	5,0227
SF	5,4071	6,0828	5,7965	5,5514	5,5148
K	5,5288	6,0058	5,7232	5,4811	5,4451
ZK	5,7047	6,2663	5,9714	5,7188	5,6812
LF	5,9941	6,5961	6,2857	6,0199	5,9803
SL	6,1934	6,7196	6,4034	6,1326	6,0922

Tabelle 8. Dynamische Kontaktnachgiebigkeit  $q_{UCI}$  sowie elastische Kontaktnachgiebigkeit  $q_e$   
in Abhängigkeit vom Korrekturparameter  $cv$  (Mittelwerte, Prüfkraft 8,6 N)

Probe	$q_{UCI} \cdot 10^{-4} [\text{mm N}^{-1}]$ Sollwert	$q_e \cdot 10^{-4} [\text{mm N}^{-1}]$ $cv=1,3152$	$q_e \cdot 10^{-4} [\text{mm N}^{-1}]$ $cv=1,2533$	$q_e \cdot 10^{-4} [\text{mm N}^{-1}]$ $cv=1,2003$	$q_e \cdot 10^{-4} [\text{mm N}^{-1}]$ $cv=1,1924$
SSK	2,6790	2,8878	2,7519	2,6355	2,6182
LaK	2,6807	2,9001	2,7636	2,6467	2,6293
BK	3,0141	3,2839	3,1293	2,9970	2,9773
PSK	3,1203	3,3466	3,1891	3,0542	3,0341
SK	3,1101	3,3087	3,1530	3,0197	2,9998
SF	3,1878	3,5588	3,3913	3,2479	3,2265
K	3,3267	3,5100	3,3448	3,2034	3,1823
ZK	3,4103	3,6949	3,5210	3,3721	3,3499
LF	3,5134	3,8517	3,6704	3,5152	3,4920
SL	3,5422	3,9536	3,7675	3,6082	3,5844

Unabhängig von der verwendeten Prüfkraft erfolgte die Berechnung der dynamischen Kontaktnachgiebigkeit  $q_{UCI}$  grundsätzlich mittels der Gleichungen 8 und 9 und den Parametern der UCI-Sonden nach [60] (Abschnitt 2.3.3). Die elastische Kontaktnachgiebigkeit  $q_e$  wurde immer mittels des entsprechenden Terms in Gleichung 10 ermittelt. Dazu wurden die reduzierten Elastizitätsmoduln nach Tabelle 2 (Sollwerte) und die Diagonalenlänge  $d_K$  der Tabellen 5 und 6 verwendet. Für den reduzierten Elastizitätsmodul des Vickers-Eindringkörpers wird wieder der Zahlenwert von 1146,62 GPa nach [60] genutzt.

Unabhängig von der Prüfkraft ist in den Abbildungen 6 und 7 für alle Modellgläser zu erkennen, daß in Abhängigkeit von den Zahlenwerten der Korrekturparameter  $cv$  Unterschiede zwischen den Zahlenwerten der dynamischen Kontaktnachgiebigkeit  $q_{UCI}$  und der elastischen Kontaktnachgiebigkeit  $q_e$  bestehen. Wird die dynamische Kontaktnachgiebigkeit  $q_{UCI}$  als Sollwert angenommen fällt auf, daß dieser durch die mittels der Korrekturparameter  $cv$  gleich 1,3152 bzw. 1,2533 berechneten elastischen Kontaktnachgiebigkeit  $q_e$  systematisch überschätzt wird. Nur das Modellglas K bildet bei der Prüfkraft von 8,6 N eine Ausnahme. Das Maximum der Abweichungen zwischen der dynamischen Kontaktnachgiebigkeit  $q_{UCI}$  und der elastischen Kontaktnachgiebigkeit  $q_e$  der Korrekturparameter  $cv$  gleich 1,3152 bzw. 1,2533 korreliert sehr gut mit dem Maximum der prozentualen Fehler der reduzierten Elastizitätsmoduln der Modellgläser nach Gleichung 13 (Tabellen 5 und 6). Bezugskontaktfläche für diese Korrekturparameter ist die projizierte Fläche  $A_P$  des Vickers-Eindringkörpers. Signifikant besser ist dagegen die Übereinstimmung zwischen den Kontaktnachgiebigkeiten, wenn für die elastische Kontaktnachgiebigkeit  $q_e$  die Korrekturparameter  $cv$  gleich 1,2003 bzw. 1,1924 verwendet werden. In Verbindung mit der dynamischen Kontaktnachgiebigkeit  $q_{UCI}$  wird mit diesen Korrekturparametern auch das Minimum der prozentualen Fehler zwischen den elastischen Kennwerten des UCI-Verfahrens und den Sollwerten der Modellgläser erreicht.

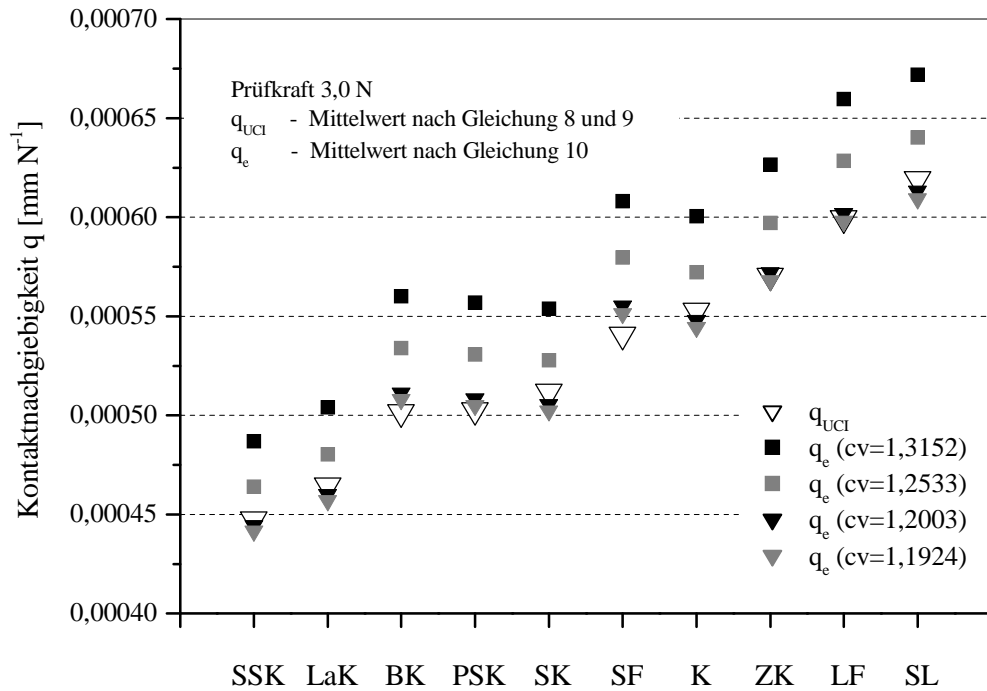


Abbildung 6. Vergleich der Kontaktnachgiebigkeit  $q_{UCI}$  und  $q_e$  (cv) bei einer Prüfkraft von 3,0 N

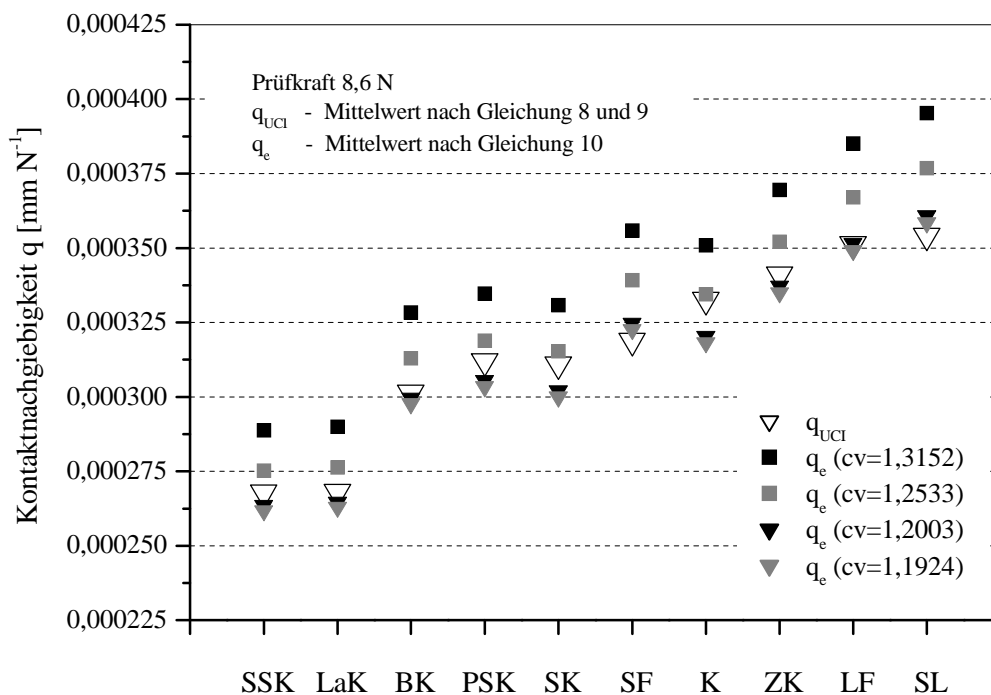


Abbildung 7. Vergleich der Kontaktnachgiebigkeit  $q_{UCI}$  und  $q_e$  (cv) bei einer Prüfkraft von 8,6 N

Mit den Korrekturparametern cv von 1,2003 bzw. 1,1924 auf der Basis der Kontaktoberfläche  $A_{OF}$  des Vickers-Eindringkörpers wird auch die grundlegende Annahme des UCI-Verfahrens erfüllt, daß

die dynamische Kontaktnachgiebigkeit  $q_{UCI}$  weitgehend der elastischen Kontaktnachgiebigkeit  $q_e$  entsprechen soll. Weiterhin werden die Erkenntnisse von King [57] und Hendrix [58] bezüglich der berechneten Faktoren  $m$  (Abschnitt 2.2.4) experimentell bestätigt. Insbesondere die Aussage von Hendrix [58] wird gestützt, daß mit Annahme einer gleichförmigen Spannungsverteilung unter dem Eindringkörper realistischere Faktoren  $m$  berechenbar werden. Die festgestellte Tendenz einer Zunahme der Abweichungen zwischen den reduzierten Elastizitätsmoduln des UCI-Verfahrens und den Sollwerten beim Korrekturparameter  $c_v$  gleich 1,1924 steht in Übereinstimmung mit [58], daß dieser Korrekturparameter einen Grenzwert für die Berücksichtigung des Eindringkörpers bei der Berechnung der elastischen Kontaktnachgiebigkeit darstellt. Die Ergebnisse der vergleichenden Experimente zeigen ebenfalls, daß neben den Zahlenwerten der Faktoren  $m$  weiterhin die Art der Bezugskontaktfläche  $A_K$  für den Vickers-Eindringkörper entscheidend für den Grad der Übereinstimmung zwischen der dynamischen Kontaktnachgiebigkeit  $q_{UCI}$  mit der elastischen Kontaktnachgiebigkeit  $q_e$  ist. Beispielsweise bestehen, in Abhängigkeit von der Art der Kontaktfläche bei gleicher Diagonalenlänge, deutliche Unterschiede zwischen den Flächeninhalten. Im Vergleich zur projizierten Fläche  $A_P$  ist unter diesen Bedingungen der Flächeninhalt der Kontaktoberfläche  $A_{OF}$  etwa 8 % größer. Zur Bestimmung der dynamischen Kontaktnachgiebigkeit  $q_{UCI}$  des UCI-Verfahrens wird u.a. die Differenzfrequenz  $\Delta f = f_1 - f_0$  benötigt. Die Frequenz  $f_1$  wird am Punkt der maximalen Prüfkraft gemessen. An diesem Punkt kann davon ausgegangen werden, daß die irreversible Verformung des Prüfmateri als längs der scharfen Kanten des Vickers-Eindringkörpers abgeschlossen ist und ein Gleichgewichtszustand mit den nur reversibel verformten Anteilen im Bereich der Seitenflächen besteht. Die Eindringkörperoberfläche steht in einem vollständigem Kontakt mit der verformten Prüfmateri als Oberfläche. Damit entspricht die Kontaktoberfläche  $A_{OF}$  (Gleichung 14) besser den realen Kontaktverhältnissen als die projizierte Fläche  $A_P$  (Gleichung 11).

In den Abbildungen 6 und 7 ist erkennbar, daß prüfkraftunabhängig auch zwischen der dynamischen Kontaktnachgiebigkeit  $q_{UCI}$  (Sollwert) sowie der elastischen Kontaktnachgiebigkeit  $q_e$  auf Basis der Korrekturparameter  $c_v$  gleich 1,2003 bzw. 1,1924 weiterhin Unterschiede bestehen. Diese führen in der Folge auch zu Unterschieden zwischen den reduzierten Elastizitätsmoduln des UCI-Verfahrens und den Sollwerten der Modellgläser. Die Bewertung der prozentualen Fehler  $f_{\%}$  in den Tabellen 5 und 6 im Vergleich der Modellgläser untereinander zeigt, daß wechselnde Vorzeichen sowie unterschiedliche Zahlenwerte auftreten. Dies deutet auf subjektive Einflußfaktoren hin. Die Meßgrößen des UCI-Verfahrens (Nullfrequenz  $f_0$  bzw. Frequenz  $f_1$ ) werden automatisch erfaßt. Dadurch sind subjektive Einflüsse ausgeschlossen. Zur Berechnung des reduzierten Elastizitätsmoduls nach Gleichung 13 wird die mittlere Diagonalenlänge  $d_K$  als weitere Meßgröße benötigt. Diese Diagonalenlänge  $d_K$  wird als arithmetischer Mittelwert der zwei Diagonalen des verbleibenden Eindruckes berechnet. Die Bestimmung der Länge der zwei Diagonalen erfolgt mittels des optischen

Meßsystems des Härteprüfgerätes visuell durch den Prüfer. Deshalb können subjektive Einflüsse nicht ausgeschlossen werden.

Entscheidend bei den Messungen ist, daß das Ende der Diagonalen richtig erkannt wird. Die Diagonalenlänge  $d_K$  beeinflusst signifikant die Richtigkeit der berechneten Kontaktflächengröße im Vergleich zur Kontaktflächengröße am Punkt der maximalen Prüfkraft der UCI-Sonde. An den Modellgläsern wurde in-situ der Kontaktbereich zwischen dem Vickers-Eindringkörper und dem Prüfmaterial bei maximaler Prüfkraft sowie nach der Entlastung durch die Rückseite der Probe beobachtet. Die Abbildungen 8 und 9 zeigen dafür zwei Beispiele. Beim Modellglas ZK sowie beim Modellglas SK ist bei maximaler Prüfkraft der UCI-Sonde (3,0 N bzw. 8,6 N) nur die Kontaktfläche zwischen dem Modellglas und dem Vickers-Eindringkörper erkennbar. Zu diesem Zeitpunkt erfolgt die Messung der Frequenz  $f_1$  zur Berechnung der Differenzfrequenz  $\Delta f$ . Makroskopische Schäden im Bereich des Eindruckes konnten unter diesen Bedingungen bei keinem der Modellgläser festgestellt werden. Nach der Entlastung der Materialoberfläche (Prüfkraft = 0) ist dagegen bei beiden Modellgläsern die Ausbildung eines charakteristischen Rißsystems (Radialrißsystem) zu erkennen. Dies gilt für alle Modellgläser. Bei spröden Materialien entstehen derartige Rißsysteme durch Spannungen, welche durch den Eindringvorgang hervorgerufen werden.

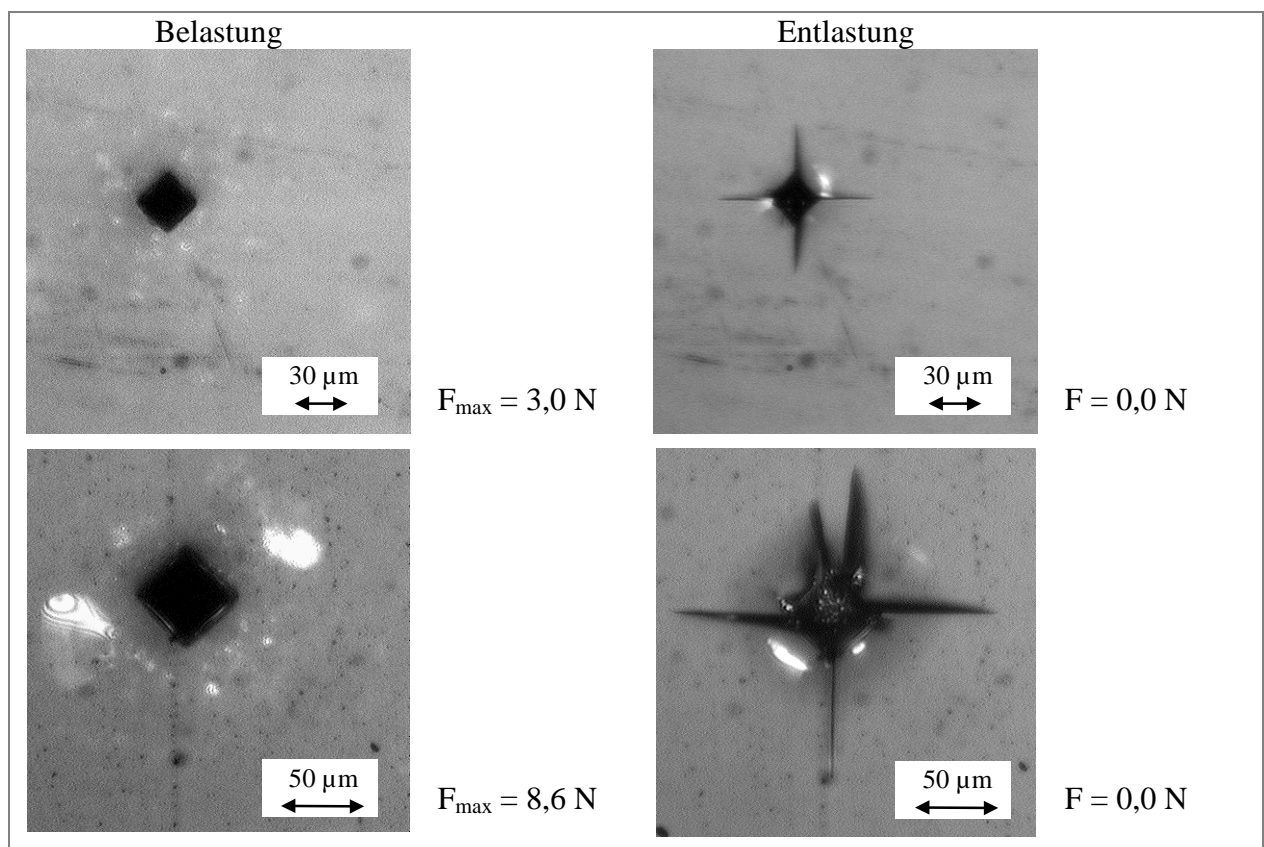


Abbildung 8. In-situ-Beobachtung des Kontaktbereiches am Beispiel des Modellglases ZK

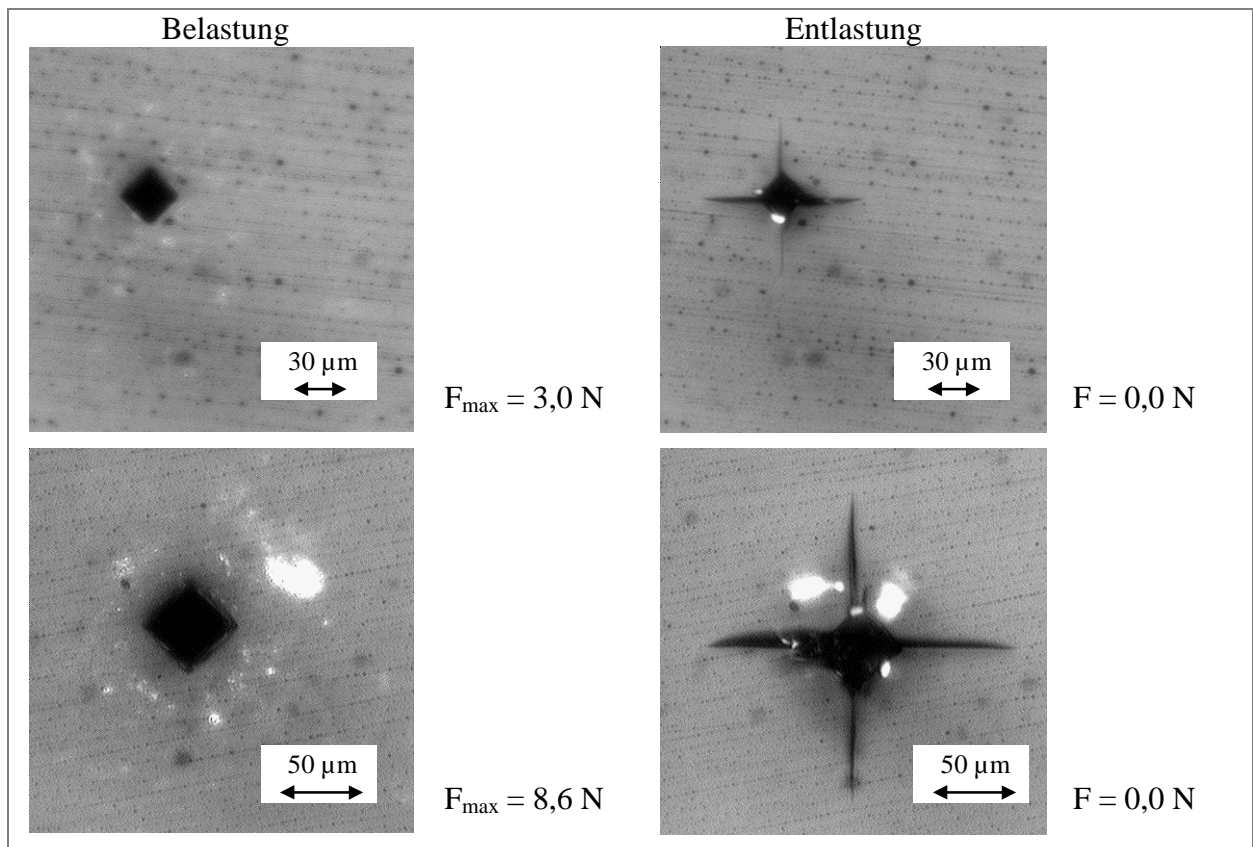


Abbildung 9. In-situ-Beobachtung des Kontaktbereiches am Beispiel des Modellglases SK

In Abhängigkeit von der Prüfkraft führt die Rißbildung zu Schäden im Bereich der bleibenden Eindrücke. In den Abbildungen 8 und 9 ist ebenfalls zu erkennen, daß eine Erhöhung der Prüfkraft von  $3,0 \text{ N}$  auf  $8,6 \text{ N}$  zu einer verstärkten Ausbildung des charakteristischen Rißsystems führt. Damit verbunden ist auch eine Zunahme der Schäden. Die praktische Erfahrung zeigt, daß der Grad dieser Schäden veränderlich ist. Prüfkraftunabhängig konnte bei allen Modellgläsern beobachtet werden, daß in der Regel der Ausgangspunkt der Risse am äußeren Ende der Diagonalen des bleibenden Eindruckes liegt. Das wahre Ende der Diagonalen kann dadurch signifikant schlechter durch den Prüfer erkannt werden. Mit der Zunahme der Schäden in Abhängigkeit von der Prüfkraft steigen somit tendenziell auch die subjektiven Einflüsse. Bestätigt wird diese Aussage durch den Vergleich der mittleren Kontaktnachgiebigkeiten in den Tabellen 7 und 8. Beispielsweise besteht beim Modellglas ZK und der Prüfkraft von  $3,0 \text{ N}$  zwischen den Zahlenwerten der dynamischen Kontaktnachgiebigkeit  $q_{\text{UCI}}$  (Sollwert) und der elastischen Kontaktnachgiebigkeit  $q_e$  auf Basis des Korrekturparameters  $c_v$  gleich 1,2003 quasi Übereinstimmung. Der prozentuale Fehler beträgt nur  $0,2 \%$ . Dies korreliert mit der Übereinstimmung des reduzierten Elastizitätsmoduls des UCI-Verfahrens mit dem Sollwert des Modellglases ZK (Tabelle 5). Bei einer Prüfkraft von  $8,6 \text{ N}$  dagegen steigt der Betrag des prozentualen Fehlers der Kontaktnachgiebigkeiten auf etwa  $1 \%$  an. Gleichzeitig steigt der Betrag des prozentualen Fehlers bei den elastischen Kennwerten auf etwa  $2 \%$  (Tabelle 6). Un-



ter den gleichen Bedingungen steigt auch beim Modellglas SK der Betrag des prozentualen Fehlers der Kontaktnachgiebigkeiten mit steigender Prüfkraft von etwa 1 % auf etwa 3 % und in der Folge der Betrag des prozentualen Fehlers bei den elastischen Kennwerten ebenfalls von etwa 1 % auf etwa 3 %. Die Tabelle 6 zeigt für die Modellgläser ZK und SK bei einer Prüfkraft von 8,6 N weiterhin, daß die prozentualen Fehler der mit den Korrekturparametern  $c_v$  gleich 1,2003 bzw. 1,1924 berechneten elastischen Kennwerte mit einem negativen Vorzeichen behaftet sind. Die Sollwerte dieser Modellgläser werden durch die reduzierten Elastizitätsmoduln des UCI-Verfahrens unterschätzt. Bedingt durch das stärker ausgeprägte Rißsystem bei der Prüfkraft von 8,6 N deutet dies darauf hin, daß die Länge der Diagonalen zu groß ermittelt wurde.

Bei den Korrekturparametern  $c_v$  der Zahlenwerte 1,2003 bzw. 1,1924 kann aus den experimentellen Ergebnissen nicht eindeutig abgeleitet werden, welcher dieser Korrekturparameter  $c_v$  bei allen Modellgläsern zu einem Minimum der Abweichungen im Vergleich mit den Sollwerten des Ultraschall-Impuls-Laufzeit-Verfahrens führt. Als Entscheidungskriterium wurde deshalb der mittlere prozentuale Fehler  $\varepsilon_{\%}$  entsprechend der Gleichung nach [63]:

$$\varepsilon_{\%} = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n |f_{i\%}| \quad (16)$$

mit  $n$  = Anzahl der Modellgläser sowie den prozentualen Fehlern  $f_{\%}$  der Tabellen 5 und 6 berechnet. Prüfkraftunabhängig betragen die mittleren prozentualen Fehler  $\varepsilon_{\%}$  etwa 10 % für den Korrekturparameter  $c_v$  von 1,3152 und etwa 5 % für den Korrekturparameter  $c_v$  von 1,2533. Im Gegensatz dazu werden nur etwa 1,5 % für den Korrekturparameter  $c_v$  von 1,2003 und nur etwa 1,8 % für den Korrekturparameter  $c_v$  von 1,1924 berechnet. Daraus kann abgeleitet werden, daß mit dem Zahlenwert von 1,2003 des Korrekturparameters  $c_v$  in Verbindung mit der dynamischen Kontaktnachgiebigkeit  $q_{UCI}$  das Minimum der Abweichungen zwischen den reduzierten Elastizitätsmoduln des UCI-Verfahrens (Gleichung 13) und den Sollwerten der Modellgläser erreicht wird. Dies entspricht auch den Ergebnissen für die metallische Härtevergleichsplatte (Tabelle 4). Die mit dem Zahlenwert des Korrekturparameters  $c_v$  von 1,2003 ebenfalls auftretenden prozentualen Fehler mit wechselnden Vorzeichen und unterschiedlichen Beträgen müssen bei den Modellgläsern das Ergebnis von zufälligen Einflußfaktoren sein. Diese können nicht korrigiert werden. Die Wirkung der zufälligen Einflußfaktoren kann deshalb als Zufallskomponente der Prüfunsicherheit gewertet werden. Zur quantitativen Erfassung dieser Zufallskomponente ist die halbe Weite des Vertrauensbereiches der Stichprobenprüfung geeignet. Deshalb zeigen die Abbildungen 10 und 11 die mittleren reduzierten Elastizitätsmoduln des UCI-Verfahrens unter Verwendung des Korrekturparameter  $c_v$  gleich 1,2003 und deren Vertrauensbereiche im Vergleich zu den Sollwerten des Ultraschall-Impuls-Laufzeit-Verfahrens.

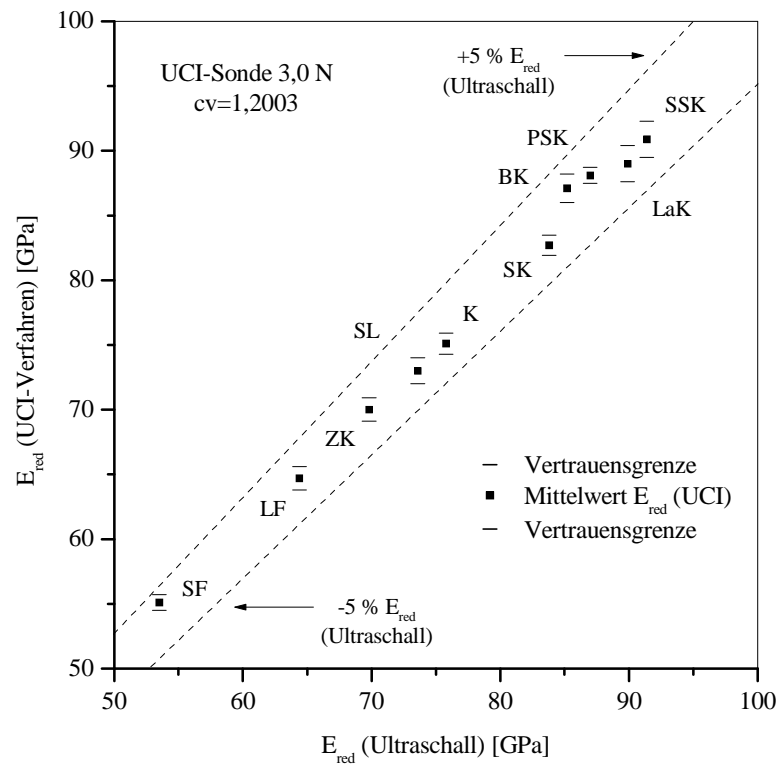


Abbildung 10. Reduzierter Elastizitätsmodul des UCI-Verfahrens (Prüfkraft 3,0 N) im Vergleich zum Sollwert des Ultraschall-Impuls-Laufzeit-Verfahrens (Ultraschall)

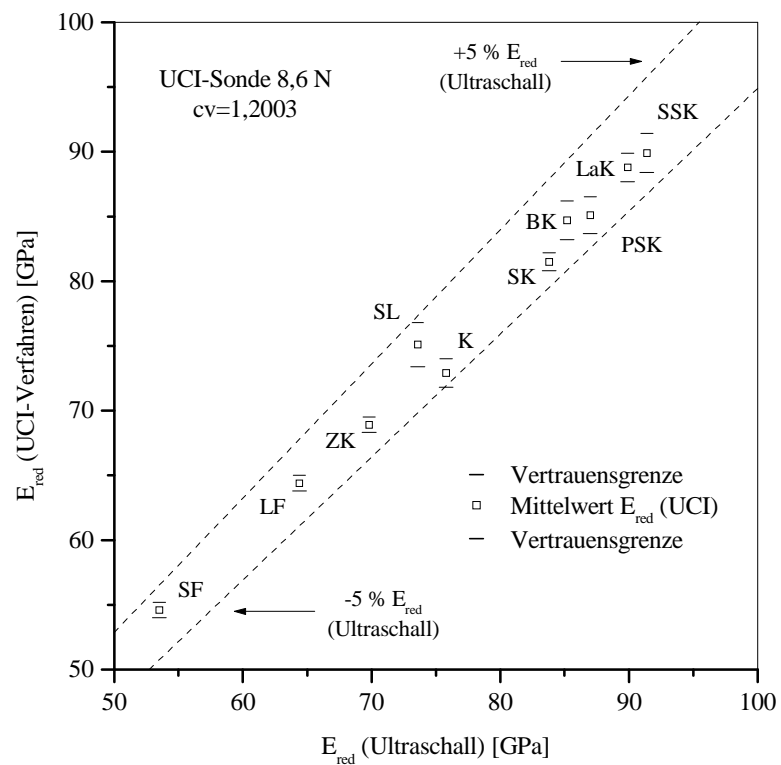


Abbildung 11. Reduzierter Elastizitätsmodul des UCI-Verfahrens (Prüfkraft 8,6 N) im Vergleich zum Sollwert des Ultraschall-Impuls-Laufzeit-Verfahrens (Ultraschall)

Prüfkraftunabhängig ist in den Abbildungen 10 und 11 deutlich zu erkennen, daß für alle Modellgläser die obere und untere Vertrauensgrenze der mittleren reduzierten Elastizitätsmoduln des UCI-Verfahrens (Vertrauensbereich) sicher innerhalb der eingezeichneten symmetrischen Fehlergrenze von 5 % liegen. Diese wurde aus den Sollwerten des Ultraschall-Impuls-Laufzeit-Verfahrens der Modellgläser abgeleitet. Damit liegt die Prüfunsicherheit des UCI-Verfahrens im Bereich der Prüfunsicherheit statischer Standardprüfverfahren, wie beispielsweise dem Biegeversuch. Dies gilt auch für die metallische Härtevergleichsplatte (Abbildung 5). Die sehr gute Richtigkeit der reduzierten Elastizitätsmoduln des UCI-Verfahrens (Gleichung 13) bestätigt weiterhin die Richtigkeit der Annahme, daß materialunabhängig die notwendige Länge der Einzeldiagonalen zur Berechnung der mittleren Diagonalenlänge  $d_K$  am bleibenden Eindruck nach Entlastung gewonnen werden können (Abschnitt 2.2.3). Bei spröden Materialien beeinflussen jedoch die entstehenden Risse sowie die damit verbundenen Schäden signifikant die Erkennbarkeit der Enden der Diagonalen. Deshalb sollte mit niedrigen Prüfkraften geprüft werden, um den Schädigungsgrad möglichst gering zu halten. Wegen der zufälligen Einflußfaktoren sollte, in Abhängigkeit von der Größe der Prüffläche der Probe, immer eine maximal mögliche Anzahl von Einzelprüfungen vorgenommen werden.

### **3 Berechnung mechanischer Kennwerte von Gläsern aus deren chemischer Zusammensetzung**

#### **3.1 Berechnung elastischer Kennwerte und der klassischen Vickers-Härte mittels des Modells nach Makishima, Mackenzie und Yamane (MMY-Modell)**

Zur Beschreibung der Zusammenhänge zwischen der chemischen Zusammensetzung und den Eigenschaften von Gläsern wurden verschiedene empirische Modelle entwickelt. Dabei wird angenommen, daß die Gläser eine ideale Mischung der enthaltenen Komponenten darstellen. Für die Berechnungen werden empirisch ermittelte Faktoren genutzt. Diese sind der quantitative Ausdruck des Anteils, welchen die Komponente der chemischen Zusammensetzung an der Herausbildung der jeweiligen Glaseigenschaft trägt. Die einfachsten Modelle beruhen auf linearen Ansätzen. Diese basieren auf prozentualen Massen- bzw. Stoffmengenanteilen. Prinzipiell gelten die Berechnungsansätze der empirischen Modelle nur für die Zusammensetzungsbereiche oder Modellgläser, auf dessen Grundlage die Regressionsanalysen vorgenommen wurden [64]. Bei Gläsern treten beispielsweise auch nichtlineare Zusammensetzungs-Eigenschafts-Beziehungen auf. Dies führte zur Einführung quadratischer Glieder. Um auch größere Zusammensetzungsbereiche erfassen zu können, wurden zusätzlich logarithmische Ansätze entwickelt. Nimmt in einem Glas die Anzahl der chemischen Komponenten zu, steigt auch die wechselseitige Beeinflussung der Ionen in der

Glasstruktur. Die wechselseitige Beeinflussung führt u.a. zu Polarisationsvorgängen oder zur Deformation von Ionen. In Abhängigkeit von der Zusammensetzung können weiterhin bestimmte Ionen in unterschiedlichen Koordinationsverhältnissen auftreten. Deshalb sind beispielsweise die empirisch ermittelten Faktoren nicht als Konstante der chemischen Komponente anzusehen. Volf hat in [65] verschiedene empirische Modelle zusammengefaßt und mittels Berechnungsbeispielen ausführlich dargestellt.

Eine weitere Gruppe stellen die theoretisch orientierten Modelle dar. Im Gegensatz zu den empirischen Modellen wird nicht die bestmögliche Übereinstimmung zwischen den berechneten und experimentellen Kennwerten für die Glaseigenschaften angestrebt. Ziel der theoretisch orientierten Modelle ist die Entwicklung von Berechnungsansätzen unter Berücksichtigung grundlegender Eigenschaften oder Zustände der Ionen in der Glasstruktur. Typische Modellparameter sind dabei die Radien oder die Abstände der Ionen, deren Packungsdichte in der Struktur sowie die Energie oder die Festigkeit der Bindung zwischen den Ionen. Durch die Berücksichtigung dieser Parameter soll erreicht werden, daß die Gültigkeit der Berechnungsansätze nicht auf bestimmte Zusammensetzungsbereiche, Modellgläser oder Glassysteme beschränkt bleibt. Makishima und Mackenzie [66] und [67] entwickelten ein theoretisch orientiertes Modell zur Berechnung elastischer Kennwerte von Gläsern aus deren chemischer Zusammensetzung. Für Einkomponentengläser wurde festgestellt, daß eine direkte Berechnung des Elastizitätsmoduls mittels der Packungsdichte  $V_i$  der Ionen sowie der Bindungsenergie  $e_v$  zwischen dem Kation und dem Sauerstoffion prinzipiell möglich ist [66]. In [67] wurde nachgewiesen, daß der Elastizitätsmodul auch auf der Basis der durch Summation gebildeten Parameter Gesamtpackungsdichte  $V_{t,G}$  und Gesamtbindungsenergie  $e_{v,G}$  für Mehrkomponentengläser mit systematisch variiertem chemischer Zusammensetzung ermittelbar ist. Zusätzlich wurden Gleichungen für den Scher- und Kompressionsmodul sowie die Poisson-Zahl aufgestellt. Volf [65] bereitete die Gleichungen der Originalveröffentlichungen [66, 67] für die praktische Anwendung auf. Danach kann die Berechnung der elastischen Kennwerte Elastizitätsmodul  $E_{MMY}$ , Schermodul  $G_{MMY}$ , Kompressionsmodul  $K_{MMY}$  und Poisson-Zahl  $\nu_{MMY}$  mittels folgender Gleichungen:

$$E_{MMY} = 1,99675 \cdot V_{t,G} \cdot e_{v,G} \quad (17)$$

$$G_{MMY} = 7,16537 \cdot \frac{V_{t,G}^2}{(10,2 \cdot V_{t,G} - 1)} \cdot e_{v,G} \quad (18)$$

$$K_{MMY} = 2,38845 \cdot V_{t,G}^2 \cdot e_{v,G} \quad (19)$$

$$v_{\text{MMY}} = 0,5 - 0,13889 \cdot \frac{1}{V_{\text{t,G}}} \quad (20)$$

erfolgen. Die Berechnung mittels der Gleichungen 17 bis 19 ergibt für die elastischen Kennwerte die Einheit GPa. Die Poisson-Zahl ist dimensionslos (Gleichung 20). Der in den Gleichungen 17 bis 20 enthaltene Parameter  $V_{\text{t,G}}$  entspricht der Gesamtpackungsdichte der Ionen in der Glasstruktur. Dieser wird berechnet nach:

$$V_{\text{t,G}} = \frac{1}{V_{\text{M,G}}} \cdot \sum (V_i \cdot f_i) \quad (21)$$

mittels des molaren Volumens des Glases nach  $V_{\text{M,G}} = W_g/\rho$  (molares Gewicht  $W_g$  und Dichte  $\rho$ ). Der weiterhin enthaltene Faktor  $V_i$  charakterisiert die räumliche Packung der Ionen im Oxid. Zur Berechnung der Faktoren  $V_i$  wurden die Ionenradien nach Pauling verwendet. Die Größe  $f_i$  entspricht dem molaren Anteil der Einzeloxide an der chemischen Zusammensetzung. Der in den Gleichungen 17 bis 19 enthaltene Parameter  $e_{\text{v,G}}$  entspricht der Summe des Produktes aus dem molaren Anteil  $f_i$  sowie der Einzelbindungsenergie  $e_v$  der Oxide. Die Einzelbindungsenergie  $e_v$  charakterisiert den Energieanteil, welcher zur Verzerrung oder Trennung der Bindung R-O notwendig ist. Die in die Berechnungen eingehende Bindungsenergie  $e_v$  ist von der Kationenfeldstärke  $z/a^2$  (Quotient aus Wertigkeit und Ionenabstand R-O zum Quadrat) nach Dietzel abhängig [65].

Yamane und Mackenzie [68] entwickelten weiterhin eine Gleichung zur Berechnung der Vickers-Härte. Dabei wurde angenommen, daß der reversible Anteil an der Gesamtverformung durch die Druckspannungen unter dem Eindringkörper beeinflusst wird und der irreversible Anteil durch die Scherspannungen. Bei Gläsern kann zusätzlich eine örtlich begrenzte Verdichtung auftreten [41, 42, 43]. Die damit verbundenen strukturellen Effekte sind komplex. Zum Einfluß dieser Effekte auf die Zahlenwerte der Vickers-Härte von Gläsern liegen derzeit noch keine Erkenntnisse vor. Wegen des Einflusses der Spannungen unter dem Eindringkörper soll nach [68] eine Abhängigkeit der Vickers-Härte vom Kompressions- und Schermodul sowie von einem relativen Bindungsfaktor bestehen. Die Berechnung der Vickers-Härte HV in GPa kann mittels der Gleichung:

$$HV_{\text{MMY}} = C_{\text{KG}} \cdot \sqrt{\Phi_{\text{MMY}} \cdot G_{\text{MMY}} \cdot K_{\text{MMY}}} \quad (22)$$

erfolgen.

Die elastischen Kennwerte  $G_{\text{MMY}}$  und  $K_{\text{MMY}}$  basieren auf den Gleichungen 18 und 19. Der relative Bindungsfaktor  $\Phi_{\text{MMY}}$  berücksichtigt das Verhältnis der Bindungsfestigkeiten R-O der Einzeloxide des Glases in Relation zur Festigkeit der Bindung Si-O und wird berechnet nach:

$$\Phi_{\text{MMY}} = \frac{\sum (m_{\text{M}})_i \cdot f_i \cdot \text{KZ}_i \cdot e_{(\text{R-O})_i}}{e_{\text{Si-O}} \cdot \sum (m_{\text{M}})_i \cdot f_i \cdot \text{KZ}_i} \quad (23)$$

mit  $(m_{\text{M}})_i$  = Anzahl der Kationen im Oxid,  $f_i$  = molarer Anteil der Oxide im Glas,  $\text{KZ}_i$  = Koordinationszahl,  $e_{\text{Si-O}}$  = Bindungsfestigkeit Silizium-Sauerstoff (Si-O) und  $e_{(\text{R-O})_i}$  = Einheitsbindungsfestigkeit Kation-Sauerstoff (R-O) im Oxid. Die Zahlenwerte der Einheitsbindungsfestigkeit  $e_{\text{R-O}}$  basieren auf den Festigkeitswerten der Einheitsbindungen nach Sun. Der weiterhin in der Gleichung 22 enthaltene Faktor  $C_{\text{KG}}$  quantifiziert den relativen Widerstand der Glasoberfläche gegen die Verformung durch pyramidenförmige Eindringkörper. Der empirische Faktor  $C_{\text{KG}}$  wurde nach Gleichung 22 an Kieselglas bestimmt. Im Fall des Kieselglases (100 Mol-%  $\text{SiO}_2$ ) beträgt der relative Bindungsfaktor  $\Phi_{\text{MMY}}$  gleich 1. Nach [68] und [65] wurde für den empirischen Faktor  $C_{\text{KG}}$  ein Zahlenwert von 0,1915 ermittelt. Insgesamt können damit auf der Basis der Gleichungen 17 bis 20 alle elastischen Kennwerte sowie auf Basis der Gleichung 22 die Vickers-Härte von Gläsern mittels des theoretisch orientierten Modells nach Makishima, Mackenzie und Yamane (MMY-Modell) aus deren chemischer Zusammensetzung berechnet werden.

Yamane und Mackenzie [68] verifizierten die Gültigkeit der Gleichung für die Vickers-Härte  $\text{HV}_{\text{MMY}}$  an 50 verschiedenen Silicatgläsern (Gleichung 22). Diese bestanden aus maximal drei Komponenten. Bezogen auf die experimentelle Vickers-Härte der Silicatgläser traten dabei positive und negative Abweichungen auf. Im Mittel betrug der prozentuale Fehler etwa 10 %. Bei Bleisilicatgläsern wurde eine signifikante Abhängigkeit des Zahlenwertes der prozentualen Fehler von der Konzentration an  $\text{PbO}$  festgestellt. Konzentrationen von etwa 12 Mol-%  $\text{PbO}$  führten zu prozentualen Fehlern von etwa -14 %. Die Modellrechnung unterschätzt damit den experimentellen Härtewert deutlich. Bleisilicatgläser mit 30 Mol-%  $\text{PbO}$  zeigten dagegen kaum Unterschiede zwischen den experimentellen und berechneten Kennwerten. Stieg die  $\text{PbO}$ -Konzentration der Bleisilicatgläser weiter auf etwa 50 Mol-% an, wurden prozentuale Fehler von bis zu 10 % festgestellt. Die Modellrechnung überschätzt damit die experimentelle Vickers-Härte deutlich. Weitere Veröffentlichungen zur praktischen Anwendung der Gleichung 22 für die Vickers-Härte  $\text{HV}_{\text{MMY}}$  sind zur Zeit nicht bekannt. Über die Anwendung der Gleichungen für die elastischen Kennwerte auf verschiedene Silicat- und Alumosilicatgläser berichteten Makishima und Mackenzie bereits in [66] und [67]. Im Vergleich zu den experimentellen elastischen Kennwerten betrug im Mittel der prozentuale Fehler etwa 10 %. Dabei traten wieder positive und negative Abweichungen auf. Im Gegensatz dazu zeigten  $\text{B}_2\text{O}_3$ -haltige Gläser mit wechselnden Konzentrationen an Alkalioxiden, daß deutlich größere Beträge bei den prozentualen Fehlern zwischen den berechneten und experimentellen Kennwerten auftraten. Beispielsweise wurden beim Kompressionsmodul prozentuale Fehler von bis

zu 15 % ermittelt. Schrimpf und Frischat [69] berechneten auf der Basis des MMY-Modells die Elastizitätsmoduln von Kalk-Natron-Silicatgläsern mit variabler Stickstoffkonzentration (Maximum 3 Ma-%). Aus den Abweichungen zwischen Modell und Experiment konnte geschlußfolgert werden, daß die Elastizitätsmoduln signifikant von der Koordination der Stickstoff- und Siliziumionen in der Glasstruktur abhängen. Der Einbau der Stickstoffionen in die Silizium-Tetraeder erfolgt durch die Substitution von Sauerstoffionen. Mit steigender Stickstoffkonzentration nimmt deshalb auch die Festigkeit in der Struktur zu. Dies führt bei diesen Gläsern zu einem Anstieg der Zahlenwerte des Elastizitätsmoduls und der Härte. Coon und Weidner [70] verwendeten die Gleichungen des MMY-Modells zur Berechnung der Elastizitäts- und Schermoduln von Yttrium-Alumosilicat-Gläsern. Zusätzlich wurde diesen Gläsern Siliziumnitrid zugesetzt. Die Ergebnisse zeigten eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den berechneten und experimentellen Kennwerten. Damit deuten die Ergebnisse in [69] und [70] an, daß die Gleichungen des MMY-Modells zur Berechnung elastischer Kennwerte auch auf Gläser mit extremer chemischer Zusammensetzung erfolgreich anwendbar sind. Scholze [71] berechnete ebenfalls mittels des MMY-Modells die Elastizitätsmoduln und Poisson-Zahlen für verschiedene Modellgläser. Tabelle 9 zeigt die chemische Zusammensetzung, die experimentellen reduzierten Elastizitätsmoduln  $E_{\text{red}}$  als Sollwerte sowie die berechneten elastischen Kennwerte. Die prozentualen Fehler  $f_{\%}$  sowie der mittlere prozentuale Fehler  $\epsilon_{\%}$  für alle Modellgläser wurde ebenfalls angegeben.

Tabelle 9. Experimenteller und berechneter reduzierter Elastizitätsmodul nach Scholze [71]

Glas	Zusammensetzung [Mol-%]	$E_{\text{red}}$ [GPa]	$E_{\text{red}}$ [GPa]	$f_{\%}$ [%]
		(experimentell)	(MMY-Modell)	
1	76,8 SiO <sub>2</sub> - 0,9 Na <sub>2</sub> O - 8,7 K <sub>2</sub> O - 13,6 PbO	58,5	61,1	3,9
2	62,5 SiO <sub>2</sub> - 17,5 Na <sub>2</sub> O - 20,0 TiO <sub>2</sub>	86,1	78,5	-8,8
3	40,7 SiO <sub>2</sub> - 7,2 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 8,7 MgO - 25,4 BeO	147,3	123,0	-16,5
$\epsilon_{\%}$ [%]				9,6

Die experimentellen reduzierten Elastizitätsmoduln der Modellgläser 1 und 2 liegen in dem typischen Bereich von etwa 50 GPa bis etwa 100 GPa für technisch erzeugte Gläser. Das Modellglas 3 nimmt mit etwa 147 GPa eine Sonderstellung ein. Der Anstieg der experimentellen elastischen Kennwerte vom Modellglas 1 zum Modellglas 3 wird durch die Modellrechnung bestätigt. Mit steigenden Zahlenwerten des reduzierten Elastizitätsmoduls nimmt jedoch auch der Betrag der prozentualen Fehler  $f_{\%}$  zu. Der mittlere prozentuale Fehler  $\epsilon_{\%}$  für alle Modellgläser liegt dagegen in der Größenordnung, welche auch von Makishima und Mackenzie in [66] und [67] an davon abweichenden Modellgläsern ermittelt wurde. Scholze [71] führt die Unterschiede zwischen den experimentellen und berechneten Kennwerten auf die in die Berechnungen mittels des MMY-Modells eingehenden Parameter zurück (Anhang D). Zusammenfassend zeigen die Ergebnisse von Scholze

in [71], daß in Abhängigkeit von der Glaszusammensetzung teilweise mit relativ großen Abweichungen zwischen den experimentellen und den berechneten elastischen Kennwerten des MMY-Modells gerechnet werden muß.

### 3.2 Verifikation der Gleichungen des MMY-Modells zur Berechnung mechanischer Kennwerte mittels der Modellgläser

#### 3.2.1 Ergebnisse und Diskussion zur Berechnung der elastischen Kennwerte

Da relativ große Abweichungen zwischen Experiment und MMY-Modell auftreten können, wurden die Gleichungen für die elastischen Kennwerte auf der Basis der Modellgläser verifiziert (Gleichungen 17 bis 20). Die dazu notwendigen Zahlenwerte und Parameter des MMY-Modells wurden berechnet. Die Dichte und die chemische Zusammensetzung der Modellgläser können Anhang B und Anhang C entnommen werden. Im Anhang D wurden weitere Parameter, wie die molare Masse der Einzeloxide oder die Faktoren für die räumliche Packung sowie die Bindungsenergie, zusammengefaßt. Für die praktische Berechnung muß wegen der Vielzahl der notwendigen Schritte auf das Beispiel in [65] verwiesen werden. Die Tabelle 10 zeigt die berechneten Parameter und Kennwerte der Modellgläser.

Tabelle 10. Parameter und Kennwerte des MMY-Modells der Modellgläser

Probe	$1/V_{M,G}$ [mol cm <sup>-3</sup> ]	$V_{t,G}$ [-]	$e_{v,G}$ [GPa]	$G_{MMY}$ [GPa]	$K_{MMY}$ [GPa]	$E_{MMY}$ [GPa]	$\nu_{MMY}$ [-]	$\Phi_{MMY}$ [-]
<b>SF</b>	0,0414	0,532	4,4084	20,2	29,8	46,8	0,24	0,5453
<b>LF</b>	0,0387	0,537	5,5022	25,4	37,9	59,0	0,24	0,6647
<b>ZK</b>	0,0400	0,562	5,7137	27,3	43,1	64,1	0,25	0,7040
<b>SL</b>	0,0368	0,515	6,5030	29,1	41,2	66,9	0,23	1,0000
<b>K</b>	0,0413	0,554	6,0461	28,6	44,3	66,9	0,25	0,6606
<b>SK</b>	0,0403	0,586	6,0149	29,7	49,3	70,4	0,26	0,6697
<b>BK</b>	0,0396	0,580	6,1640	30,2	49,5	71,4	0,26	0,7175
<b>PSK</b>	0,0393	0,595	6,1847	31,0	52,3	73,5	0,27	0,7105
<b>LaK</b>	0,0392	0,648	6,1704	33,1	61,9	79,8	0,29	0,6158
<b>SSK</b>	0,0428	0,610	6,0040	30,7	53,4	73,1	0,27	0,6389

Im ersten Schritt wurde aus dem berechneten Elastizitätsmodul  $E_{MMY}$  und der berechneten Poisson-Zahl  $\nu_{MMY}$  nach Tabelle 10 der reduzierte Elastizitätsmodul  $E_{red}$  ermittelt. Die Bewertung der Richtigkeit dieses elastischen Kennwertes erfolgte mittels der reduzierten Elastizitätsmoduln des Ultraschall-Impuls-Laufzeit-Verfahrens (US, Tabelle 2) und des UCI-Verfahrens (Tabelle 5; Prüfkraft 3,0 N;  $\nu = 1,2003$ ). Als Bewertungsmaßstab diente der prozentuale Fehler. Bei spröden Materialien sollte mit möglichst geringen Prüfkraften geprüft werden (Abschnitt 2.4.2). Deshalb wurden die



reduzierten Elastizitätsmoduln des UCI-Verfahrens bei einer Prüfkraft von 3,0 N als Vergleichskennwerte ausgewählt. Die Tabelle 11 zeigt die reduzierten Elastizitätsmoduln sowie die prozentualen Fehler in einem Vergleich. Die Ordnung der Ergebnisse erfolgte nach steigenden Zahlenwerten des reduzierten Elastizitätsmoduls des Ultraschall-Impuls-Laufzeit-Verfahrens (US) bzw. des UCI-Verfahrens (UCI). Zusätzlich wurde der mittlere prozentuale Fehler  $\epsilon_{\%}$  (Gleichung 19) für alle Modellgläser mit angegeben.

Tabelle 11. Berechnete und experimentelle reduzierte Elastizitätsmoduln  $E_{red}$  der Modellgläser

<b>Probe</b>	<b><math>E_{red}</math> [GPa] (MMY)</b>	<b><math>E_{red}</math> (US) [GPa] (Tabelle 2)</b>	<b><math>f_{\%}</math> [%] (MMY-US)</b>	<b><math>E_{red}</math> (UCI) [GPa] (3,0 N, cv=1,2003, Tab. 5)</b>	<b><math>f_{\%}</math> [%] (MMY-UCI)</b>
<b>SF</b>	49,7	53,7	-7,4	55,1	-9,8
<b>LF</b>	62,6	64,6	-3,1	64,7	-3,2
<b>ZK</b>	68,4	70,0	-2,3	70,0	-2,3
<b>SL</b>	70,6	73,7	-4,2	73,0	-3,3
<b>K</b>	71,4	75,9	-5,9	75,1	-4,9
<b>SK</b>	75,5	83,8	-9,9	82,7	-8,7
<b>BK</b>	76,6	85,5	-10,3	87,1	-12,1
<b>PSK</b>	79,3	87,2	-9,0	88,1	-10,0
<b>LaK</b>	87,1	90,0	-3,2	89,0	-2,1
<b>SSK</b>	78,8	91,3	-13,7	90,9	-13,3
<b><math>\epsilon_{\%}</math> [%]</b>			<b>6,9</b>		<b>7,0</b>

Mit Ausnahme des Modellglases SSK zeigen die Ergebnisse in Tabelle 11, daß der Anstieg der reduzierten Elastizitätsmoduln vom Modellglas SF zum Modellglas LaK durch die Kennwerte des MMY-Modells richtig wiedergegeben wird. Dies gilt unabhängig vom Prüfverfahren für die Vergleichskennwerte. Zwischen den Zahlenwerten der prozentualen Fehler der Modellgläser bestehen deutliche Unterschiede. Relativ geringe Beträge der prozentualen Fehler von etwa 2 % bis 3 % wurden für die Modellgläser ZK, LF und LaK ermittelt. Dies zeigt die gute Übereinstimmung der berechneten Kennwerte mit den Vergleichskennwerten. Deutlich höhere Beträge der prozentualen Fehler, in einem Bereich von etwa 7 % bis etwa 12 %, wurden für die Modellgläser SF, SK und BK berechnet. Die Übereinstimmung der berechneten Kennwerte mit den Vergleichskennwerten ist deutlich schlechter. Dies gilt unabhängig vom Prüfverfahren für die Vergleichskennwerte. Das Maximum der Abweichungen zwischen Modell und Experiment tritt beim Modellglas SSK mit etwa 13 % für den Betrag des prozentualen Fehlers auf. Im Gegensatz zu den Ergebnissen von Scholze [71] (Tabelle 9) sind die prozentualen Fehler aller Modellgläser mit einem negativen Vorzeichen behaftet. Dies bedeutet, daß die reduzierten Elastizitätsmoduln der Modellrechnung einheitlich die experimentellen Kennwerte des Ultraschall-Impuls-Laufzeit-Verfahrens bzw. des UCI-Verfahrens (Sollwerte) unterschätzen. Der mittlere prozentuale Fehler  $\epsilon_{\%}$  beträgt etwa 7 % unabhängig vom Prüfverfahren für die Vergleichskennwerte. Damit liegt dieser Zahlenwert in der Größenordnung,

welche an abweichenden Modellgläsern in [66, 67] bzw. [71] ebenfalls festgestellt wurde. Zusammenfassend kann aus den unterschiedlichen Zahlenwerten der prozentualen Fehler abgeleitet werden, daß die Gleichungen des MMY-Modells für den Elastizitätsmodul und die Poisson-Zahl (Gleichung 17 bzw. 20) nicht für alle Modellgläser gleichermaßen geeignet sind. Die Abbildung 12 zeigt den Vergleich zwischen den berechneten reduzierten Elastizitätsmoduln des MMY-Modells und den Kennwerten des Ultraschall-Impuls-Laufzeit-Verfahrens entsprechend den Ergebnissen in Tabelle 11. In der Abbildung 13 wurde dagegen der Vergleich zwischen den berechneten reduzierten Elastizitätsmoduln des MMY-Modells und den Kennwerten des UCI-Verfahrens entsprechend Tabelle 11 dargestellt. Zusätzlich erfolgte in den Abbildungen 12 und 13 die Angabe von symmetrischen Fehlergrenzen von 5 % bzw. die Angabe einer Fehlergrenze von -10 %. Diese wurden aus den Vergleichskennwerten des Ultraschall-Impuls-Laufzeit-Verfahrens bzw. des UCI-Verfahrens der Modellgläser abgeleitet. In den Abbildungen 12 und 13 ist der unterschiedliche Grad der Abweichungen der berechneten Kennwerte des MMY-Modells deutlich zu erkennen. Dies gilt unabhängig vom verwendeten Prüfverfahren zur Ermittlung der experimentellen Kennwerte.

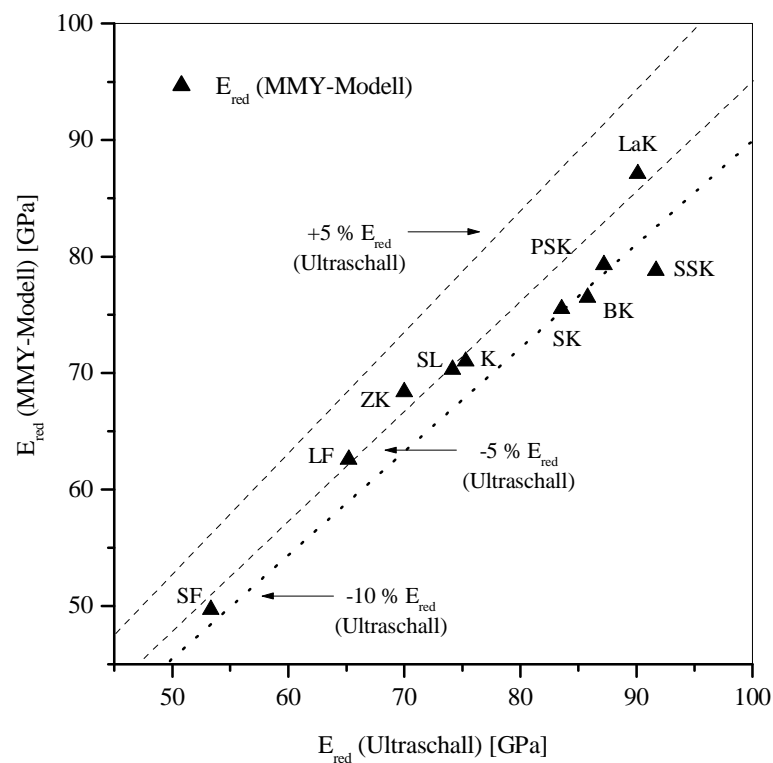


Abbildung 12. Vergleich des berechneten reduzierten Elastizitätsmoduls und des Kennwertes aus dem Ultraschall-Impuls-Laufzeit-Verfahren (Ultraschall)

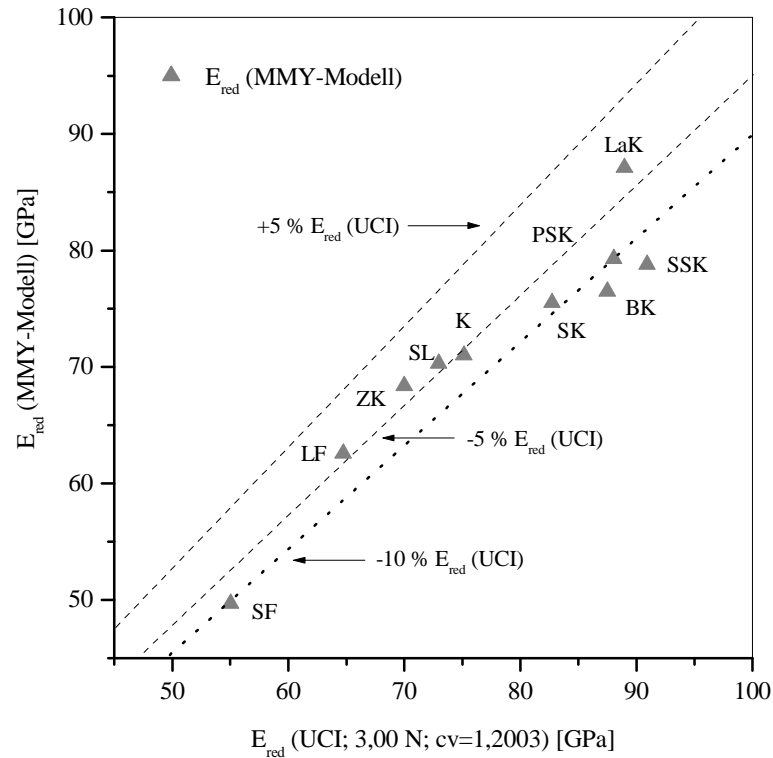


Abbildung 13. Vergleich des berechneten reduzierten Elastizitätsmoduls und des Kennwertes aus dem UCI-Verfahren (Prüfkraft 3,0 N;  $cv=1,2003$ )

Zur Klärung der Ursachen ist eine Bewertung der Richtigkeit der berechneten elastischen Einzelkennwerte des MMY-Modells notwendig. Beispielsweise hängt der Zahlenwert des reduzierten Elastizitätsmoduls von den berechneten Einzelkennwerten Elastizitätsmodul und Poisson-Zahl ab. Weiterhin geht der berechnete Scher- und Kompressionsmodul in die Gleichung für die Vickers-Härte ein (Gleichung 22). Da mit dem UCI-Verfahren nur der reduzierte Elastizitätsmodul ermittelt werden kann, wurden zur Bewertung der Richtigkeit der berechneten Einzelkennwerte des MMY-Modells die experimentellen Einzelkennwerte des Ultraschall-Impuls-Laufzeit-Verfahrens als Vergleichskennwerte (Sollwerte) verwendet. Diese Vergleichskennwerte können für alle Modellgläser dem Anhang B entnommen werden. Die Tabelle 12 zeigt in einer Übersicht die prozentualen Fehler der elastischen Einzelkennwerte des MMY-Modells (Tabelle 10) im Vergleich zu den Sollwerten sowie die mittleren prozentualen Fehler  $\varepsilon_{\%}$  für alle Modellgläser.

Für die Elastizitätsmoduln der Modellgläser in Tabelle 12 kann festgestellt werden, daß die experimentellen Kennwerte prinzipiell durch die berechneten Kennwerte  $E_{MMY}$  des MMY-Modells unterschätzt werden. Dies führt einheitlich zu negativen Zahlenwerten der prozentualen Fehler. Dabei treten unterschiedliche Beträge auf. Einheitlich negative prozentuale Fehler wurden auch für die reduzierten Elastizitätsmoduln in Tabelle 11 ermittelt. Bei den berechneten Schermoduln  $G_{MMY}$  des

MMY-Modells treten im Vergleich zu den experimentellen Kennwerten sowohl positive und negative Abweichungen auf. Zwischen den Beträgen der prozentualen Fehler für die einzelnen Modellgläser bestehen ebenfalls Unterschiede. Dies gilt auch für die berechneten Kompressionsmoduln  $K_{MMY}$ . Im Vergleich mit den Ergebnissen bei den Schermoduln überwiegt hier eine Überschätzung der experimentellen Kompressionsmoduln durch die berechneten Kennwerte des MMY-Modells. Die prozentualen Fehler sind mit einem positiven Vorzeichen behaftet. Bei den berechneten Poisson-Zahlen in Tabelle 12 treten ebenfalls positive und negative Abweichungen zwischen den experimentellen und berechneten Kennwerten auf. Zwischen den Beträgen der prozentualen Fehler bestehen wieder Unterschiede.

Tabelle 12. Fehler des berechneten elastischen Einzelkennwertes des MMY-Modells im Vergleich zum experimentellen Kennwert des Ultraschall-Impuls-Laufzeit-Verfahrens

Probe	$f\% [\%] - E_{MMY}$	$f\% [\%] - G_{MMY}$	$f\% [\%] - K_{MMY}$	$f\% [\%] - \nu_{MMY}$
<b>SF</b>	-7,0	0,5	-11,0	-4,0
<b>LF</b>	-4,1	0,8	3,5	9,1
<b>ZK</b>	-2,9	2,6	1,9	4,2
<b>SL</b>	-6,6	-4,9	13,8	35,3
<b>K</b>	-7,8	-4,7	6,2	19,0
<b>SK</b>	-9,9	-4,2	-9,2	0,0
<b>BK</b>	-12,5	-10,4	5,5	23,8
<b>PSK</b>	-11,4	-8,8	5,9	22,7
<b>LaK</b>	-2,6	5,1	-9,4	-3,3
<b>SSK</b>	-13,6	-7,8	-12,9	0,0
<b><math>\epsilon\% [\%]</math></b>	<b>7,8</b>	<b>5,0</b>	<b>7,9</b>	<b>12,1</b>

Parameter der Gleichungen des MMY-Modells sind die Gesamtpackungsdichte  $V_{t,G}$  und die Gesamtbindungsenergie  $e_{v,G}$  (Gleichungen 17 bis 20). Für den Elastizitätsmodul wurde deshalb die Abhängigkeit vom Term dieser Parameter des MMY-Modells (Gleichung 17) in der Abbildung 14 dargestellt. In der Abbildung 14 ist erkennbar, daß auf einen direktproportionalen Zusammenhang zwischen dem Produkt der Modellparameter  $V_{t,G}$  sowie  $e_{v,G}$  und den berechneten Elastizitätsmoduln geschlossen werden kann (grauer Graph). Mit steigendem Produkt der Modellparameter steigt auch der berechnete Kennwert. Diese direkte Proportionalität wird auch im Vergleich mit dem experimentellen Elastizitätsmodul des Ultraschall-Impuls-Laufzeit-Verfahrens bestätigt. Eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Modell und Experiment zeigen dabei die Modellgläser LF, ZK und LaK. Dies korreliert mit den relativ niedrigen Zahlenwerten von etwa -2 % bis etwa -4 % des prozentualen Fehlers zwischen den berechneten und experimentellen Elastizitätsmoduln (Tabelle 12). Bei den Modellgläsern SL, K, SK, BK, PSK und SSK liegt das Produkt der Modellparameter zwischen den Produkten für die Modellgläser ZK und LaK. Die Übereinstimmung zwischen den

berechneten und experimentellen Elastizitätsmoduln ist jedoch signifikant schlechter. Die prozentualen Fehler liegen in einem Bereich von etwa -7 % und etwa -14 % (Tabelle 12).

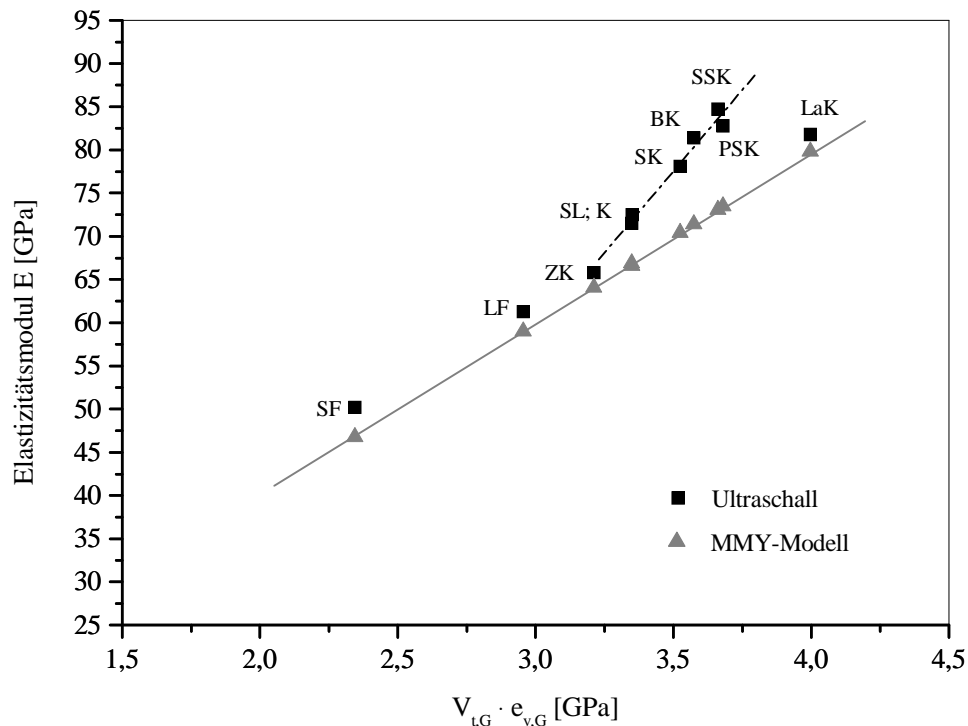


Abbildung 14. Zusammenhang Parameter des MMY-Modells und Elastizitätsmodul

Die experimentellen Elastizitätsmoduln der Modellgläser SL, K, SK, BK, PSK und SSK steigen im Gegensatz zu den berechneten Kennwerten überproportional an. Dies ist in der Abbildung 14 ebenfalls deutlich zu erkennen. Daraus kann geschlußfolgert werden, daß der in der Gleichung 17 des MMY-Modells enthaltene Proportionalitätsfaktor für diese Modellgläser, trotz ebenfalls vorliegender direkter Proportionalität zwischen dem Produkt der Modellparameter und dem Elastizitätsmodul, nur eingeschränkt gültig ist.

In der Abbildung 15 wurde der Zusammenhang zwischen dem Schermodul sowie dem Term der Parameter des MMY-Modells (Gleichung 18) dargestellt. In der Abbildung 15 ist erkennbar, daß auf einen direktproportionalen Zusammenhang geschlossen werden kann (grauer Graph). Wie bei den Elastizitätsmoduln steigen die experimentellen Schermoduln der Modellgläser K, SL, SK, SSK, BK und PSK jedoch signifikant stärker an, als aus der Modellrechnung zu erwarten ist. Deshalb ist der Proportionalitätsfaktor der Gleichung 18, trotz vorliegender direkter Proportionalität zwischen dem Term der Modellparameter und den experimentellen Schermoduln, ebenfalls nur eingeschränkt gültig. Dies führt wieder zu einem deutlichen Anstieg der prozentualen Fehler zwischen den berechneten und den experimentellen Kennwerten (Tabelle 12).

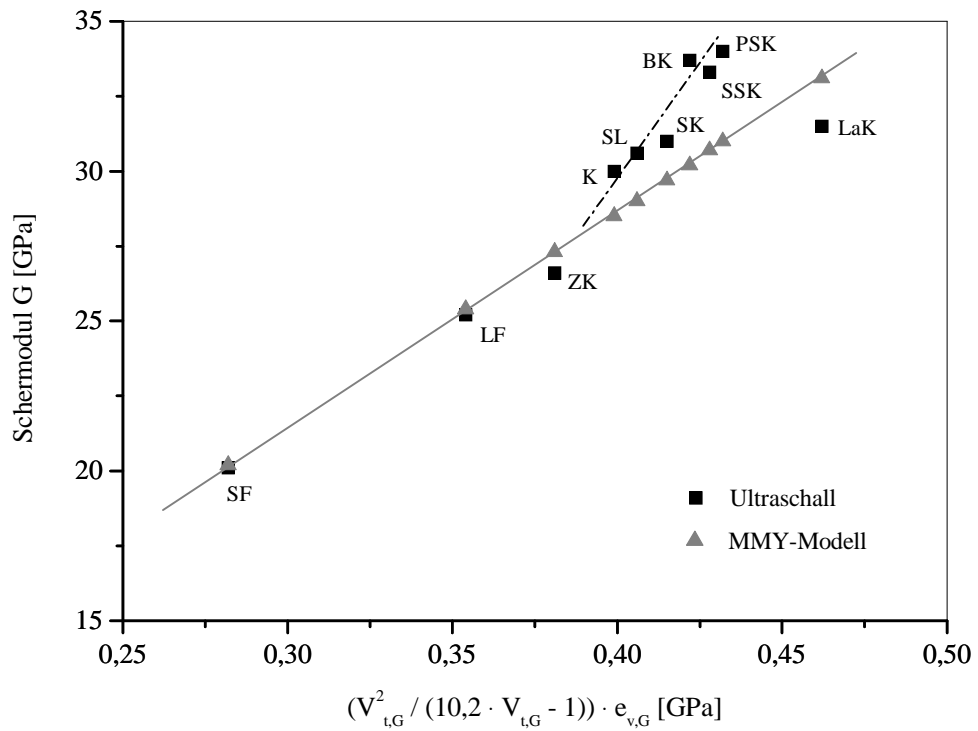


Abbildung 15. Zusammenhang Parameter des MMY-Modells und Schermodul

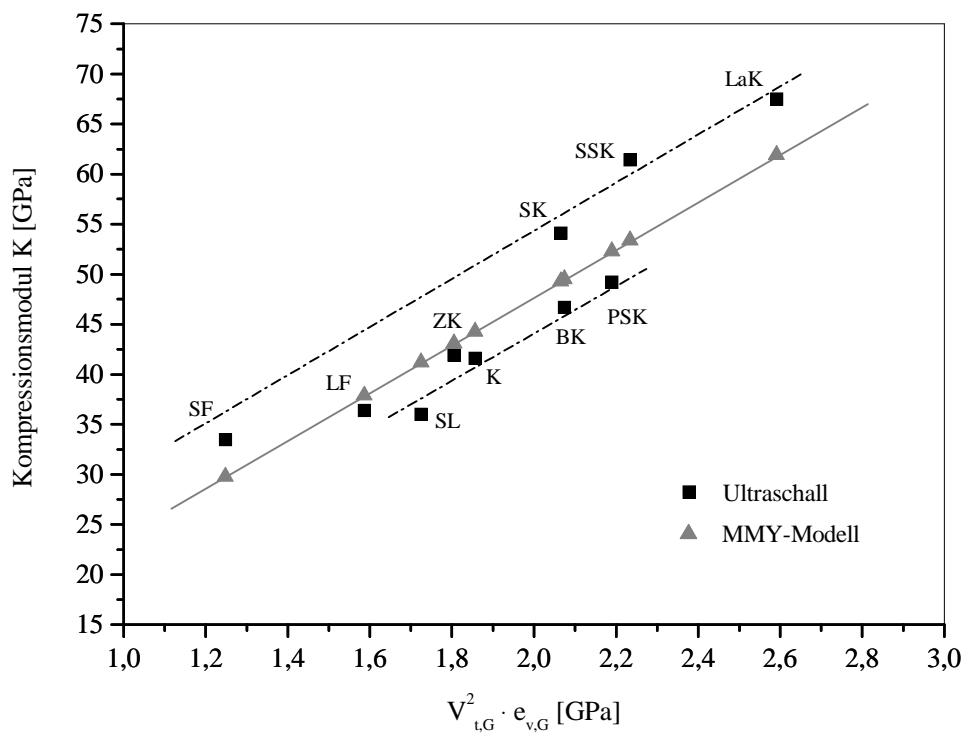


Abbildung 16. Zusammenhang Parameter des MMY-Modells und Kompressionsmodul

Die Abbildung 16 zeigt den Zusammenhang zwischen dem Kompressionsmodul sowie dem Term der Parameter des MMY-Modells (Gleichung 19). In der Abbildung 16 ist erkennbar, daß auf einen

direkt proportionalen Zusammenhang zwischen dem Term der Parameter des MMY-Modells sowie den berechneten Kompressionsmoduln geschlossen werden kann (grauer Graph). Mit steigendem Zahlenwert des Terms steigt auch der berechnete Kompressionsmodul. Die direkte Proportionalität wird auch im Vergleich mit den experimentellen Kennwerten aus dem Ultraschall-Impuls-Laufzeit-Verfahrens (US) bestätigt. Im Gegensatz zu den Abbildungen 14 und 15 ist in der Abbildung 16 zu erkennen, daß der Proportionalitätsfaktor der Gleichung 19 für alle Modellgläser gültig ist. Neben den Modellgläsern ZK bzw. LF (prozentuale Fehler 1,9 % bzw. 3,5 %) mit relativ geringen Abweichungen zwischen Modell und Experiment treten zusätzlich zwei weitere Gruppen von Modellgläsern mit der Tendenz einer Systematik der Abweichungen auf. Bei der Gruppe der Modellgläser SF, SK, SSK und LaK unterschätzt die Modellrechnung die experimentellen Kompressionsmoduln. Die Zahlenwerte der prozentualen Fehler liegen in einem Bereich von etwa -9 % bis etwa -13 %. Bei der zweiten Gruppe mit den Modellgläsern SL, K, BK und PSK werden dagegen die experimentellen Kompressionsmoduln durch die Modellrechnung überschätzt. Die Zahlenwerte der prozentualen Fehler liegen in einem Bereich von etwa 5 % bis etwa 14 %.

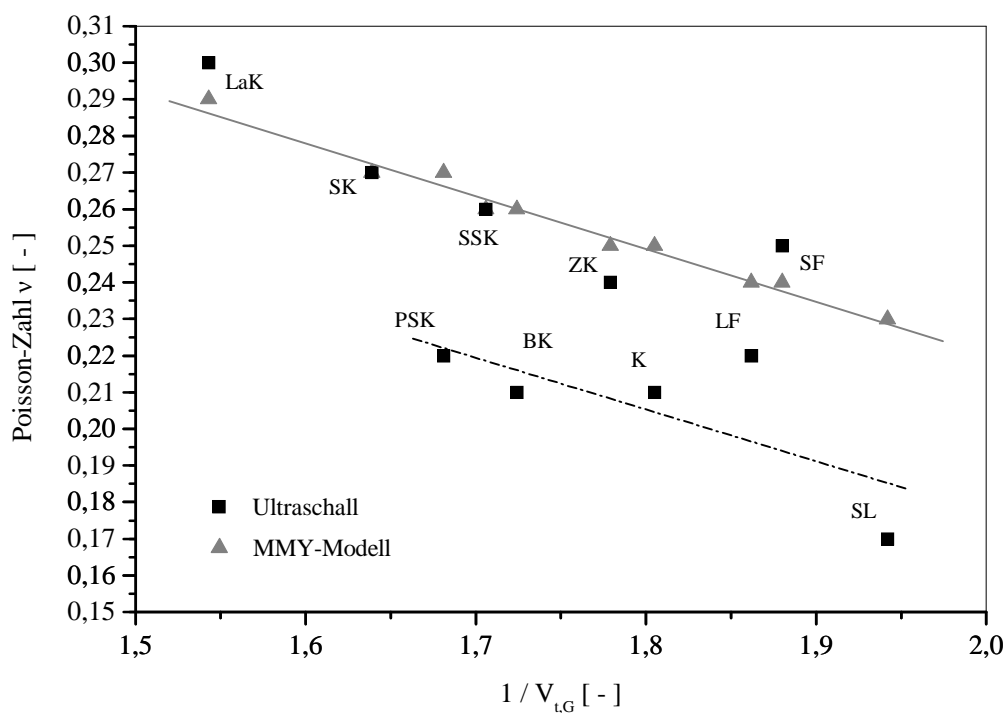


Abbildung 17. Zusammenhang Parameter  $V_{t,G}$  des MMY-Modells und Poisson-Zahl

Die Abbildung 17 zeigt den Zusammenhang zwischen der Poisson-Zahl sowie der reziproken Gesamtpackungsdichte des MMY-Modells (Gleichung 20). In der Abbildung 17 ist erkennbar, daß auf einen indirekt proportionalen Zusammenhang zwischen der reziproken Gesamtpackungsdichte  $V_{t,G}$  und den berechneten Poisson-Zahlen geschlossen werden kann (grauer Graph). Dies wird auch im

Vergleich zu den experimentellen Kennwerten aus dem Ultraschall-Impuls-Laufzeit-Verfahren bestätigt. Vergleichbar mit dem Kompressionsmodul (Abbildung 16) können wieder Gruppen von Modellgläsern mit der Tendenz einer Systematik in den Abweichungen definiert werden. Für die Gruppe der Modellgläser LaK, SK, SSK, ZK und SF liegen die Zahlenwerte der prozentualen Fehler zwischen den berechneten und experimentellen Kennwerten in einem Bereich von etwa -4 % (Modellglas SF) bis etwa 4 % (Modellglas ZK). Bei den Modellgläsern SK und SSK treten keine Abweichungen zwischen Modell und Experiment auf. Signifikant schlechter sind die Ergebnisse für die Modellgläser PSK, BK, K und SL. Die Vorhersage des MMY-Modells überschätzt die experimentellen Poisson-Zahlen deutlich. Dies führt zu prozentualen Fehlern von etwa 19 % (Modellglas K) bis etwa 35 % (Modellglas SL). Die Modellgläser PSK, BK, K und SL entsprechen genau denjenigen Gruppe von Modellgläsern, bei welchen auch eine Überschätzung der experimentellen Kompressionsmoduln durch das MMY-Modell festgestellt wurde. Das Modellglas LF nimmt mit einem prozentualen Fehler von etwa 9 % eine Mittelstellung zwischen den beiden Gruppen ein.

Zur Klärung der Ursachen für die festgestellten Abweichungen zwischen Modell und Experiment ist eine Einzelbewertung des Zusammenhanges zwischen den Parametern des MMY-Modells und den elastischen Kennwerten notwendig. Der Elastizitätsmodul stellt den Proportionalitätsfaktor zwischen einer Zugspannung und der daraus resultierenden reversiblen Dehnung des Materials dar. Diese reversible Dehnung ist mit einer Änderung des Abstandes zwischen den Kationen und dem Sauerstoff in der Glasstruktur verbunden. Von den zwei Parametern des MMY-Modells zur Berechnung der elastischen Kennwerte ist der Parameter Gesamtbindungsenergie  $e_{v,G}$  die Maßzahl für denjenigen Energieanteil, welcher zur Dehnung oder Verzerrung der Bindungen notwendig ist. Deshalb kann angenommen werden, daß der berechnete Zahlenwert für die Gesamtbindungsenergie  $e_{v,G}$  die Richtigkeit der Modellrechnung nach Gleichung 17 wesentlich bestimmt. Die Gesamtbindungsenergie  $e_{v,G}$  wird aus der Einzelbindungsenergie  $e_v$  der Oxide entsprechend der chemischen Zusammensetzung der Modellgläser ermittelt. Die Einzelbindungsenergie  $e_v$  zeigt dabei eine Abhängigkeit von der Kationenfeldstärke  $z/a^2$  nach Dietzel. Nach [72] stellen die Zahlenwerte für die Ionenabstände ( $a$ ), welche die Kationenfeldstärke und damit die Einzelbindungsenergie beeinflussen, nur Erfahrungswerte dar. Die Ionenabstände wurden nach [65] an Kristallen mittels röntgenographischer Verfahren bestimmt. Diese müssen nicht zwangsläufig mit den Zahlenwerten in der ungeordneten Struktur der Gläser übereinstimmen. Weiterhin wird für das MMY-Modell angenommen, daß Gläser eine ideale Mischung der Einzeloxide darstellen und deshalb die Einzelbindungsstigkeiten additiv zu einer Gesamtbindungsfestigkeit zusammengefaßt werden können. Reale Gläser stellen jedoch keine ideale Mischung dieser Einzeloxide dar. Deshalb ist zu erwarten, daß zwischen den berechneten Zahlenwerten des Parameters Gesamtbindungsenergie  $e_{v,G}$  und der realen Gesamtbindungsenergie der Struktur der Modellgläser Unterschiede bestehen. Aus den einheitlich nega-



tiven Vorzeichen der prozentualen Fehler bei den Elastizitätsmoduln kann geschlossen werden, daß die reale Dehnung in der Struktur der Modellgläser überschätzt wird. Dies bedeutet, daß die reale Gesamtbindungsenergie der Modellgläser höher liegen sollte. Prinzipiell ist bekannt, daß durch die polarisierende Wirkung bestimmter Kationen die Kation-Sauerstoff-Bindungen deformiert werden. Die damit verbundene Änderung der Kationenfeldstärke kann zu einem Anstieg der Bindungsenergie führen. Deswegen wurden nach [74] beispielsweise die effektiven Feldstärken nach Dietzel für die Nebengruppenelemente Zn, Ti oder Pb im Vergleich zu den berechneten Zahlenwerten einheitlich um etwa 20 % erhöht. Als sogenannter Netzbildner ist das Oxid  $\text{SiO}_2$  in wechselnden Konzentrationen in allen Modellgläsern enthalten (Anhang C). Am Beispiel des Modellglases SL (100 Mol-%  $\text{SiO}_2$ ) kann die Wirkung der Annahme einer Erhöhung der Bindungsenergie  $e_v$  auf die berechneten elastischen Kennwerte relativ einfach dargestellt werden. Für alle Modellgläser wurde ein Zahlenwert von 6,503 GPa für die Einzelbindungsenergie  $e_{v\text{Si}}$  des Oxides  $\text{SiO}_2$  verwendet (Anhang D). Wird dieser Zahlenwert nur um 5 % erhöht angenommen ( $e_{v\text{Si}} = 6,828$  GPa), sinkt beim Modellglas SL der prozentuale Fehler des berechneten Elastizitätsmoduls  $E_{\text{MMY}}$  von etwa -7 % auf etwa -3 %. Die Anwendung einer um 5 % erhöhten Bindungsenergie  $e_{v\text{Si}}$  auf die anderen Modellgläser führt ebenfalls zu einer Reduzierung der prozentualen Fehler um etwa 3 % bis etwa 4 % für die berechneten Elastizitätsmoduln  $E_{\text{MMY}}$ . Prinzipiell wird dadurch die Richtigkeit der berechneten Kennwerte des MMY-Modells im Vergleich zu den experimentellen Kennwerten deutlich verbessert. Die Verwendung des erhöhten Zahlenwertes von 6,828 GPa beeinflusst weiterhin auch die berechneten Schermoduln  $G_{\text{MMY}}$  (Gleichung 18). Bei den Modellgläsern SL, K, SK, BK, PSK und SSK mit zu gering berechneten Schermoduln  $G_{\text{MMY}}$  führt deshalb die Erhöhung der Bindungsenergie  $e_{v\text{Si}}$  für das Oxid  $\text{SiO}_2$  auch zu einer Reduzierung der Abweichungen zwischen Modell und Experiment. Beim Modellglas SL sinkt beispielsweise der prozentuale Fehler des berechneten Schermoduls  $G_{\text{MMY}}$  von etwa -5 % auf etwa -1 %. Bei den anderen Modellgläsern nehmen die prozentualen Fehler um etwa 2 % bis etwa 4 % ab. Dagegen steigen bei den Modellgläsern SF, LF, ZK und LaK die prozentualen Fehler um etwa 2 % bis etwa 4 % an. Bei dieser Gruppe von Modellgläsern wurden die experimentellen Schermoduln durch die Modellrechnung überschätzt, was zu positiven prozentualen Fehlern führte (Tabelle 12). Das Maximum der prozentualen Fehler mit etwa 6 % tritt beim Modellglas LF auf. Insgesamt wird für diese Gruppe von Modellgläsern die Richtigkeit der berechneten Schermoduln  $G_{\text{MMY}}$  nur geringfügig verschlechtert. Die tendenziell verbesserte Richtigkeit, beispielsweise bei den Modellgläsern K, SK, BK, PSK und SSK, ist darauf zurückzuführen, daß der Schermodul dem Proportionalitätsfaktor aus einer angelegten Schubspannung und der daraus resultierenden reversiblen Verschiebung der Struktur entspricht. Diese reversible Verschiebung ist, wie beim Elastizitätsmodul, auch mit einer Dehnung bzw. Verzerrung der Bindungen in der Glasstruktur verbunden und wird ebenfalls von der Gesamtbindungsenergie beeinflusst. Trotz

der teilweise eingeschränkten Richtigkeit des Zahlenwertes des Parameters Gesamtbindungsenergie  $e_{v,G}$  wird in der Tendenz der Zusammenhang zwischen der Energie der Bindungen in der Struktur und den elastischen Moduln richtig erfaßt. Dies zeigen beispielsweise die Modellgläser SL (Einkomponentenglas mit 100 Mol-%  $\text{SiO}_2$ ) und K (Mehrkomponentenglas) mit vergleichbaren Zahlenwerten der Elastizitäts- und Schermoduln. Zwischen den Modellgläsern bestehen jedoch deutliche Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung (Tabelle 2 und Anhang C). Im Modellglas K wird der Netzbildner  $\text{SiO}_2$  teilweise durch die Oxide  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  sowie  $\text{CaO}$  ersetzt (Anhang C). Nach [71] wirken die Kationen der Oxide  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  und  $\text{CaO}$  als sogenannte Netzwerkmodifizierer. Durch den Einbau von netzwerkmodifizierenden Kationen wird die über Brückensauerstoffe verknüpfte starre Struktur der  $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder ( $\text{KZ} = 4$ ) durch die Bildung von Trennstellensauerstoffen zur ladungsmäßigen Abschirmung der eingeführten Kationen geschwächt. Dies ist mit einer Verringerung der elastischen Moduln verbunden. Deshalb sollten beispielsweise die Zahlenwerte des Elastizitäts- bzw. des Schermoduls des Modellglases K geringer im Vergleich zum Modellglas SL sein. Dies entspricht nicht den experimentellen Ergebnissen mit vergleichbaren Zahlenwerten für die Elastizitäts- und Schermoduln der Modellgläser. Ursache dafür ist, im Fall des Modellglases K, die Wirkung der  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen mit einer relativ hohen Feldstärke  $z/a^2$  von 0,35. Durch die  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen entstehen zwar ebenfalls Trennstellen. Im Gegensatz zu den Kationen der Alkalioxide wird eine neue Brückenbindung gebildet. Diese Brückenbindung ist durch eine charakteristische Bindefestigkeit gekennzeichnet. Die Struktur wird wieder starrer. Der Elastizitäts- bzw. Schermodul des Modellglases K steigt und erreicht die Zahlenwerte des Modellglases SL. Dies wird auch durch den Parameter Gesamtbindungsenergie des MMY-Modells tendenziell richtig erfaßt (Tabelle 10). Die Zahlenwerte der prozentualen Fehler zwischen Modell und Experiment für die Elastizitäts- bzw. Schermoduln der Modellgläser SL und K sind deshalb vergleichbar (Tabelle 12). Insbesondere bei den Mehrkomponentengläsern SK, BK, PSK und SSK wird die Starrheit der Struktur auch von der Art der Vernetzung durch die Bildung zusätzlicher Brücken beeinflusst. Beispielsweise bestehen bei den Modellgläsern BK und PSK (Borosilicatgläser) relativ große Abweichungen zwischen Modell und Experiment. Bei diesen Modellgläsern mit vergleichbaren Zahlenwerten der Elastizitäts- und Schermoduln ist die Starrheit der realen Glasstruktur wesentlich größer im Vergleich zur Vorhersage des MMY-Modells. Dies ist in den Abbildungen 14 und 15 deutlich zu erkennen. Die Annahme einer starrereren Bindung Si-O von 5 % ( $e_{v,\text{Si}} = 6,828 \text{ GPa}$ ) verbessert zwar die Richtigkeit der Modellrechnung, die prozentualen Fehler betragen immer noch für die Elastizitätsmoduln etwa -9 % und für die Schermoduln etwa -7 %. Eine Ursache dafür könnte das Oxid  $\text{B}_2\text{O}_3$  sein, dessen Kationen teilweise netzbildende Eigenschaften besitzen. Die Modellgläser BK und PSK enthalten 10 Mol-% bzw. 15 Mol-%  $\text{B}_2\text{O}_3$  (Anhang C). Nach [65] ist die Bindungsenergie  $e_v$  der Bindung B-O signifikant von der jeweiligen Koordination in der Struktur abhängig. Liegen in der Glasstruktur

[BO<sub>4</sub>]-Tetraeder (KZ = 4) vor, soll die Bindungsenergie  $e_{v,B}$  gleich 7,787 GPa betragen (Anhang D). Die Bindungsenergie  $e_{v,B}$  der Bindung B-O ist damit deutlich höher im Vergleich zur Bindung Si-O. Über den Einbau von B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in die Struktur von Gläsern existieren verschiedene Vorstellungen. Nach [71] kann beispielsweise der Einbau der Ionen ausschließlich über die Bildung von [BO<sub>4</sub>]-Tetraeder erfolgen. Dies wurde bei den Berechnungen mittels des MMY-Modells für alle B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> enthaltenen Modellgläser angenommen (Anhang C). Ein Wertigkeitsausgleich erfolgt über die Kationen der Alkalioxide und führt zur Schließung der Trennstellen durch Brückenbildung. Dies trägt zu einer Verfestigung der Struktur bei und erhöht die Elastizitäts- bzw. Schermoduln. Trotz der Annahme des ausschließlichen Vorliegens von [BO<sub>4</sub>]-Tetraedern mit hoher Bindungsenergie treten relativ große prozentualer Fehler zwischen den berechneten und experimentellen Kennwerten auf. Beim Oxid B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> besteht nach [72] das Problem, daß kristallines Bortrioxid zur Ermittlung der Strukturparameter nur unter Extrembedingungen (hoher Druck und hohe Temperatur) gewonnen werden kann. Im Gegensatz zu den Strukturen von amorphem und kristallinem SiO<sub>2</sub> werden deutlich größere Unterschiede zwischen einem B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Glas und dem Ionenkristall, mit Auswirkungen auf die Zahlenwerte der Bindungsenergie  $e_{v,B}$ , vermutet. Das Modellglas PSK enthält neben 15 Mol-% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zusätzlich noch 12 Mol-% BaO. Neben der Problematik der Bindungsenergie der [BO<sub>4</sub>]-Tetraeder deuten die prozentualen Fehler in Tabelle 12 darauf hin, daß die Wirkung der Ba<sup>2+</sup>-Kationen mit einer relativ hohen Feldstärke von 0,24 auf die reale Glasstruktur nicht vollständig erfaßt wird. Die Art der Brückenbildung durch Ba<sup>2+</sup>-Kationen ist vergleichbar mit den Vorgängen des Einbaues der Ca<sup>2+</sup>-Kationen im Modellglas K. Unterschiede zwischen der berechneten Gesamtbindungsenergie und der realen Bindungsenergie der Struktur, als Ursache für die Abweichungen zwischen Modell und Experiment, werden auch durch die Ergebnisse für die Modellgläser SK und SSK bestätigt. Trotz der Annahme einer starreren Bindung Si-O von 5 % ( $e_{v,Si} = 6,828$  GPa) zeigen diese Modellgläser für den Elastizitätsmodul weiterhin prozentuale Fehler von -7 % (Modellglas SK) bzw. -12 % (Modellglas SSK). Bei den Schermoduln ist die Abweichung nicht so stark ausgeprägt, beträgt jedoch beispielsweise beim Modellglas SSK noch -5 %. Auch für diese Modellgläser gilt, daß durch die Modellrechnung die Starrheit der realen Glasstruktur unterschätzt wird. Im Gegensatz zu den Modellgläsern SL, K, BK und PSK enthalten die Modellgläser SK und SSK zusätzlich ZnO, TiO<sub>2</sub> und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. In der Summe beträgt die Konzentration dieser Oxide beim Modellglas SK etwa 7 Mol-% und beim Modellglas SSK etwa 10 Mol-%. Die Kationen der Oxide ZnO, TiO<sub>2</sub> und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wirken als sogenannte Zwischenionen in der Glasstruktur und besitzen relativ hohe Feldstärken zwischen 0,52 (ZnO) und 1,25 (TiO<sub>2</sub>). Die Wirkung der Zwischenionen ist nach [72] dadurch gekennzeichnet, daß in Abhängigkeit von der Konzentration bzw. bei Anwesenheit von stark polarisierenden Ionen entweder netzwerkbildende oder netzwerkandelnde Funktionen übernommen werden können. Unter bestimmten Bedingungen treten diese netzwerkbildenden und -wandelnden Funktionen

gleichzeitig innerhalb der Glasstruktur auf. Dies erschwert zusätzlich die quantitative Erfassung der realen Bindungsverhältnisse mittels der Parameter des MMY-Modells. Das der Zahlenwert der Gesamtbindungsenergie  $e_{v,G}$  des MMY-Modells entscheidend für die Richtigkeit der Modellrechnung ist, zeigen ebenfalls die Ergebnisse für die Modellgläser SF und LF (Bleisilicatgläser). Bei Bleisilicatgläsern ist besonders die Wirkung der Bleiionen, welche zu den Zwischenionen gehören, von Bedeutung. Beim Modellglas LF mit 12 Mol-% PbO liegen vermutlich ausschließlich  $Pb^{2+}$ -Kationen vor. Die  $Pb^{2+}$ -Kationen führen zu einer Trennung von Si-O-Si-Brücken und besitzen damit netzwerk wandelnde Eigenschaften. Dies ist mit einer geringen Bindungsenergie  $e_v$  von 1,760 GPa verbunden (Anhang D). Wegen der relativ einfachen Bindungsverhältnisse beim Modellglas LF liegt eine gute Übereinstimmung zwischen der berechneten und der realen Gesamtbindungsenergie vor. Dies wird durch die niedrigen Zahlenwerte der prozentualen Fehler für den Elastizitätsmodul bzw. den Schermodul bestätigt. Nach Tabelle 12 betragen die Zahlenwerte etwa -4 % für den Elastizitätsmodul und etwa 1 % für den Schermodul. Anders liegen die Verhältnisse beim Modellglas SF mit etwa 50 Mol-% PbO. Die Richtigkeit des berechneten Elastizitätsmoduls bzw. Schermoduls des MMY-Modells ist bei diesem Modellglas signifikant von der Annahme abhängig, wie die Bleiionen in die Glasstruktur eingebaut werden. Werden Verhältnisse wie beim Modellglas LF mit einem ausschließlichen Vorliegen von netzwerk wandelnden  $Pb^{2+}$ -Kationen in der Struktur angenommen, führt dies bei der Berechnung des Elastizitäts- bzw. des Schermoduls zu prozentualen Fehlern von etwa -17 % bzw. etwa -9 % im Vergleich zu den experimentellen Kennwerten. Die Starrheit der Struktur wird durch die Modellrechnung deutlich unterschätzt. Nach Vogel [75] ist der Einbau von Bleiionen in hoher Konzentration in ein  $SiO_2$ -Netzwerk nur möglich, wenn Kationen teilweise in Form von sogenannten  $[PbO_4]$ -Komplexen als Netzbildner wirken. Die Bindungsenergie der  $Pb^{4+}$ -Kationen des  $[PbO_4]$ -Komplexes ist mit 3,809 GPa etwa zweifach höher im Vergleich zum  $Pb^{2+}$ -Kation (Anhang D). Die Annahme des ausschließlichen Vorliegens von  $[PbO_4]$ -Komplexen für die Berechnung mittels des MMY-Modells führt beim Modellglas SF zu prozentualen Fehlern für den Elastizitätsmodul von etwa 16 % und für den Schermodul von etwa 23 %. Die Vorhersage des MMY-Modells überschätzt damit die Starrheit der realen Glasstruktur deutlich. An Bleisilicatgläsern konnte Vogel [75] nachweisen, daß  $Pb^{2+}$ -Kationen und  $Pb^{4+}$ -Kationen gleichzeitig in der Struktur vorliegen können. Steigt die Konzentration an PbO im Glas auf über 50 Mol-% an, stellt sich zunehmend ein Gleichgewicht zwischen den  $Pb^{2+}$ -Kationen und den  $Pb^{4+}$ -Kationen ein. Für das Modellglas SF sind die strukturellen Verhältnisse nicht genau bekannt. Um die Erkenntnisse der Literatur teilweise berücksichtigen zu können wurde für die Berechnungen mittels des MMY-Modells angenommen, daß etwa 2/3 der Gesamtkonzentration an PbO als  $Pb^{2+}$ -Kationen und etwa 1/3 als  $Pb^{4+}$ -Kationen in die Struktur integriert werden. Damit konnte erreicht werden, daß die prozentualen Fehler des berechneten Elastizitäts- bzw. des Schermoduls nur noch etwa -7 % bzw. etwa

1 % im Vergleich zu den experimentellen Kennwerten betragen (Tabelle 12). Die Richtigkeit der Vorhersage des MMY-Modells konnte damit verbessert werden. Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß die Zunahme der chemischen Komponenten (Oxide) im Glas zu deutlich komplizierteren Bindungsverhältnissen führt. Deshalb ist zu erwarten, daß die einfache Summation der Einzelbindungsenergie der Oxide zur Berechnung des Parameters Gesamtbindungsenergie  $e_{v,G}$  den realen Verhältnissen in der Struktur zunehmend weniger gerecht wird. Die Abweichungen zwischen Modell und Experiment nehmen zu.

Die im Zusammenhang mit dem Elastizitätsmodul diskutierte Erhöhung der Bindungsenergie  $e_{v,Si}$  um 5 % beeinflusst auch die Zahlenwerte der berechneten Kompressionsmoduln. Nur bei den Modellgläsern SF, SK, LaK und SSK mit unterschätzten experimentellen Kompressionsmoduln durch die Modellrechnung wird die Richtigkeit der berechneten Kennwerte verbessert. Die prozentualen Fehler sinken um etwa 1 % bis etwa 3 %. Dagegen steigt der prozentuale Fehler zwischen Modell und Experiment um etwa 3 % bis etwa 6 % bei der Gruppe der Modellgläser mit überschätzten Kompressionsmoduln durch die Modellrechnung. Zu dieser Gruppe gehören die Modellgläser SL, K, BK und PSK (Abbildung 16). Der Kompressionsmodul stellt den Proportionalitätsfaktor zwischen einer allseitigen Druckspannung und der daraus resultierenden Volumenänderung dar. Neben dem Parameter Gesamtbindungsenergie  $e_{v,G}$  sollte deshalb hauptsächlich der Parameter Gesamtpackungsdichte  $V_{t,G}$  entscheidend für die Richtigkeit der Zahlenwerte der berechneten Kompressionsmoduln sein. Die Gesamtpackungsdichte charakterisiert die Packungsdichte der Ionen in der Struktur. Beispielsweise wurde für das Modellglas SL das Minimum der Gesamtpackungsdichte aller Modellgläser mit einem Zahlenwert von 0,515 berechnet. Dies korreliert mit dem Minimum der experimentellen Kompressionsmoduln von 36,2 GPa. Auch das Maximum der experimentellen Kompressionsmoduln mit 68,3 GPa beim Modellglas LaK korreliert wieder mit dem Maximum der Gesamtpackungsdichte aller Modellgläser mit einem Zahlenwert von 0,684. Trotz des erkennbaren Zusammenhanges zwischen den Kompressionsmoduln und der Gesamtpackungsdichte des MMY-Modell treten Abweichungen zwischen den berechneten und experimentellen Kennwerten auf. Ursache dafür müssen die nach Gleichung 21 berechneten Zahlenwerte des Parameters Gesamtpackungsdichte sein. Der molare Anteil der Oxide sowie das molare Volumen der Modellgläser kann genau ermittelt werden. Problematisch sind dagegen die Zahlenwerte der Faktoren für die räumliche Packung  $V_i$  (Anhang D). Diese hängen vom Ionenradius nach Pauling ab. Die Ermittlung der Radien erfolgte mittels röntgenographischer Verfahren an Ionenkristallen. Wie bereits bei der Bindungsenergie diskutiert, ist eine einfache Übertragbarkeit der Parameter von Ionenkristallen auf die amorphen Strukturen der Gläsern problematisch. Weiterhin beschreiben die Faktoren für die räumliche Packung immer nur die Raumauffüllung der Ionen bezogen auf ein Mol des Oxides. Durch die einfache Summation der Produkte aus dem Faktor der räumlichen Packung  $V_i$  und dem

molaren Anteil  $f_i$  für die Oxide (Gleichung 21) können nicht alle strukturellen Besonderheiten der Gläser erfaßt werden. Eine strukturelle Besonderheit der Gläser sind nach [71] die in der Struktur statistisch verteilt auftretenden Hohlräume. Eine offene Struktur mit Hohlräumen führt zu einem relativ geringen Zahlenwert des Kompressionsmoduls. Ein typisches Beispiel dafür ist das Modellglas SL. Bei Mehrkomponentengläsern können in Abhängigkeit von der Konzentration netzwerkandelnde Kationen zunehmend die vorhandenen Hohlräume besetzen. Zu diesen Kationen gehören beispielsweise  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  oder  $\text{La}^{3+}$ . Damit verbunden ist ein Anstieg des Kompressionsmoduls. Beispiele dafür sind u.a. die Modellgläser K mit 41,7 GPa, SK mit 54,3 GPa, SSK mit 61,3 GPa oder das Modellglas LaK (Anhang B). Die Abbildung 16 zeigt jedoch, daß bei den Abweichungen bestimmter Modellgläser tendenziell eine Systematik erkennbar ist. Die prozentualen Fehler sind einheitlich mit positiven oder negativen Vorzeichen behaftet. Bei gleichem Vorzeichen bestehen weiterhin nur geringe Unterschiede in den Zahlenwerten. Für die Modellgläser wurde beispielsweise das Verhältnis aus der Summe der molaren Anteile der netzwerkandelnden Kationen und der Summe der molaren Anteile der netzwerkbildenden Kationen gebildet. Die Berechnung ergibt ein Verhältnis von etwa 3 : 1 für das Modellglas K, von etwa 6 : 1 für das Modellglas BK und von etwa 4 : 1 für das Modellglas PSK. Da bei diesen Modellgläsern im Vergleich zu den netzwerkandelnden Kationen das Drei- bis Sechsfache an netzwerkbildenden Kationen vorhanden ist, kann tendenziell von nicht besetzten Hohlräumen ausgegangen werden. Dies läßt eine relativ offene Struktur erwarten. Im Gegensatz dazu wurde für die Modellgläser SF, SK und LaK ein Verhältnis von etwa 2 : 1 und für das Modellglas SSK ein Verhältnis von etwa 1 : 1 berechnet. Deshalb kann angenommen werden, daß tendenziell wenig Hohlräume vorhanden sind und diese durch die netzwerkandelnden Kationen besetzt werden. Zusätzlich besitzen diese teilweise relativ große Ionenradien. Beispiele dafür sind die  $\text{La}^{3+}$ -Kationen mit einem Ionenradius von 1,22 Å, die  $\text{Pb}^{2+}$ -Kationen mit 1,32 Å oder die  $\text{Ba}^{2+}$ -Kationen mit 1,43 Å. Insgesamt korreliert dieses Ergebnis mit der Tendenz in den Abweichungen zwischen Modell und Experiment und bestätigt die Problematik der berechneten Zahlenwerte des Parameters Gesamtpackungsdichte. Da die Wirkung der Hohlräume in der Struktur nicht erfaßt wird, führt dies beispielsweise bei den Modellgläsern SL, K, BK und PSK zu einer Überschätzung der experimentellen Kompressionsmoduln durch die Modellrechnung. Bei den Modellgläsern SF, SK, SSK und LaK dagegen werden die experimentellen Kompressionsmoduln durch die Modellrechnung unterschätzt, weil die Verfestigung der Struktur durch die Besetzung der Hohlräume nicht berücksichtigt wird.

Der festgestellte Zusammenhang zwischen dem fehlerbehafteten Zahlenwert des Parameters Gesamtpackungsdichte und den Abweichungen zwischen Modell und Experiment wird auch bei der Bewertung der Poisson-Zahlen bestätigt. In der Abbildung 17 ist bei den Modellgläsern SL, K, BK und PSK tendenziell wieder eine Systematik in den Abweichungen zu erkennen. Bei einer Deh-

nungsbeanspruchung tritt senkrecht zu dieser Dehnung eine Querkontraktion ein. Das Verhältnis zwischen der Querkontraktion und der Dehnung wird durch die Poisson-Zahl erfaßt. Nach [71] wird für Silicatgläser angenommen, daß hauptsächlich die Si-O-Si-Bindungen sowie die O-Si-O-Winkel der  $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder das Verformungsverhalten bestimmen. Erfolgt beispielsweise die Realisierung der gesamten Dehnung über eine Abstandsänderung der Si-O-Si-Bindungen, ergaben theoretische Berechnungen einen Zahlenwert von 0,25 für die Poisson-Zahl. Tritt gleichzeitig mit der Abstandsänderung der Si-O-Si-Bindungen eine Änderung der O-Si-O-Winkel auf, wird der Zahlenwert der Poisson-Zahl kleiner 0,25. Ein vergleichbares Verhalten wurde auch für Borosilicatgläser festgestellt. Beispielsweise bei den Modellgläsern SL, K, BK und PSK mit Zahlenwerten von kleiner 0,25 für die Poisson-Zahl müssen deshalb bei einer Dehnungsbeanspruchung Änderungen des Abstandes der Si-O-Si-Bindungen sowie Änderungen der O-Si-O-Winkel gleichzeitig auftreten. Eine Änderung der O-Si-O-Winkel ist jedoch nur möglich, wenn diese nicht durch weitere Ionen in der Struktur behindert wird. Weiterhin müssen die charakteristischen Winkel der Bindungen des Netzbildners noch unverändert vorliegen. Beispielsweise führt nach Scholze [71] der Einbau von Kationen mit relativ großen Ionenradien zwangsläufig zu einer Dehnung der Struktur. Neben Abstandsänderungen treten deshalb auch Veränderungen der Bindungswinkel auf. Im Umkehrschluß bedeutet dies, daß hauptsächlich eine offene Struktur mit Hohlräumen bzw. deren geringe Besetzung mit Kationen eine zusätzliche Änderung der Bindungswinkel der Netzbildner zuläßt. Die Zahlenwerte von kleiner 0,25 für die Poisson-Zahl der Modellgläser SL, K, BK und PSK bestätigen damit die in der Diskussion zum Kompressionsmodul vermuteten strukturellen Besonderheiten dieser Gläser. Auch die Möglichkeit einer zusätzlichen Änderung der Bindungswinkel kann vom Parameter Gesamtbindungsenergie des MMY-Modells in der Gleichung 20 für die Poisson-Zahl nicht erfaßt werden, in der Folge nehmen die Abweichungen zwischen Modell und Experiment zu. Besonders deutlich wird dies wieder beim Modellglas SL mit einem Zahlenwert des prozentualen Fehlers von etwa 35 % (Tabelle 12).

Prinzipiell kann festgestellt werden, daß trotz Einschränkungen die Parameter Gesamtbindungsenergie und Gesamtpackungsdichte des MMY-Modells zur Berechnung von elastischen Kennwerten bei teilweise guter Richtigkeit geeignet sind. Dies gilt insbesondere wegen der ausgeprägten Variationsbreiten der chemischen Zusammensetzung der Modellgläser sowie den daraus resultierenden deutlich verschiedenen Zahlenwerten der elastischen Kennwerte.

### 3.2.2 Ergebnisse und Diskussion zur Berechnung der klassischen Vickers-Härte

Zur Berechnung der Vickers-Härte nach der Gleichung 22 wurde der berechnete Schermodul  $G_{\text{MMY}}$  und der berechnete Kompressionsmodul  $K_{\text{MMY}}$  nach Tabelle 10 verwendet. Der Zahlenwert des Faktors  $C_{\text{KG}}$  in Gleichung 22 der betrug einheitlich 0,1915. Die Tabelle 13 zeigt die Ergebnisse der Berechnungen, die prozentualen Fehler  $f_{\%}$  sowie den mittleren prozentualen Fehler (Gleichung 16). Zur Berechnung der prozentualen Fehler wurde die experimentelle Vickers-Härte HV 0,3 der Modellgläser als Sollwerte genutzt (Abschnitt 2.4.2, Tabelle 5). Die Ordnung der Ergebnisse in Tabelle 13 erfolgte nach steigenden Zahlenwerten der experimentellen Vickers-Härte HV 0,3.

Tabelle 13. Berechnete und experimentelle Vickers-Härte HV und prozentuale Fehler

Probe	HV <sub>MMY</sub> [GPa]	HV 0,3 (Tab. 5) [GPa]	f <sub>%</sub> [%]
SF	3,5	3,1	12,9
LF	4,8	5,2	-7,7
ZK	5,5	5,5	0,0
SSK	6,2	5,5	12,7
LaK	6,8	5,7	19,3
K	5,5	5,9	-6,8
SK	6,0	6,0	0,0
BK	6,3	6,3	0,0
PSK	6,5	6,5	0,0
SL	6,6	7,2	-8,3
$\epsilon_{\%}$			6,8 %

Die Abbildung 18 zeigt die graphische Darstellung der Ergebnisse in Tabelle 13. In der Tabelle 13 ist erkennbar, daß der Anstieg der experimentellen Vickers-Härte HV 0,3 vom Modellglas SF bis zum Modellglas SL auch aus der Modellrechnung abgeleitet werden kann. Bei bestimmten Modellgläsern treten deutliche Abweichungen zwischen Modell und Experiment auf. Der berechnete Zahlenwert von 3,5 GPa der Vickers-Härte des Modellglases SF überschätzt beispielsweise den experimentellen Zahlenwert deutlich. Der prozentuale Fehler beträgt etwa 13 %. Deutlich überschätzte experimentelle Vickers-Härten HV 0,3 durch die Modellrechnungen zeigen auch die Modellgläser SSK und LaK. Die prozentualen Fehler betragen beim Modellglas SSK etwa 13 % und beim Modellglas LaK etwa 20 %. Unterschätzte experimentelle Vickers-Härten HV 0,3 durch die Modellrechnung zeigen dagegen die Modellgläser LF, K und SL. Die prozentualen Fehler liegen in einem Bereich von etwa -7 % (Modellglas K) bis etwa -8 % (Modellglas SL). Eine Übereinstimmung zwischen den berechneten und experimentellen Kennwerten wurde dagegen für die Modellgläser ZK, SK, BK und PSK festgestellt. Prinzipiell treten in Abhängigkeit vom Modellglas bei den prozentualen Fehlern wechselnde Vorzeichen und unterschiedliche Beträge auf. Weiterhin ist die Gleichung zur Berechnung der Vickers-Härte (Gleichung 22) nicht für alle Modellgläser im selben



Umfang gültig. Vergleichbar mit den Ergebnissen von Yamane und Mackenzie [68] für verschiedene Silicatgläser liegen die berechneten Vickers-Härten der Modellgläser überwiegend innerhalb einer symmetrischen Fehlergrenze von 10 % bezogen auf die experimentellen Kennwerte. Ausnahmen mit prozentualen Fehlern von größer 10 % bilden nur die Modellgläser SF, SSK und LaK. Dies ist in der Abbildung 18 deutlich zu erkennen.

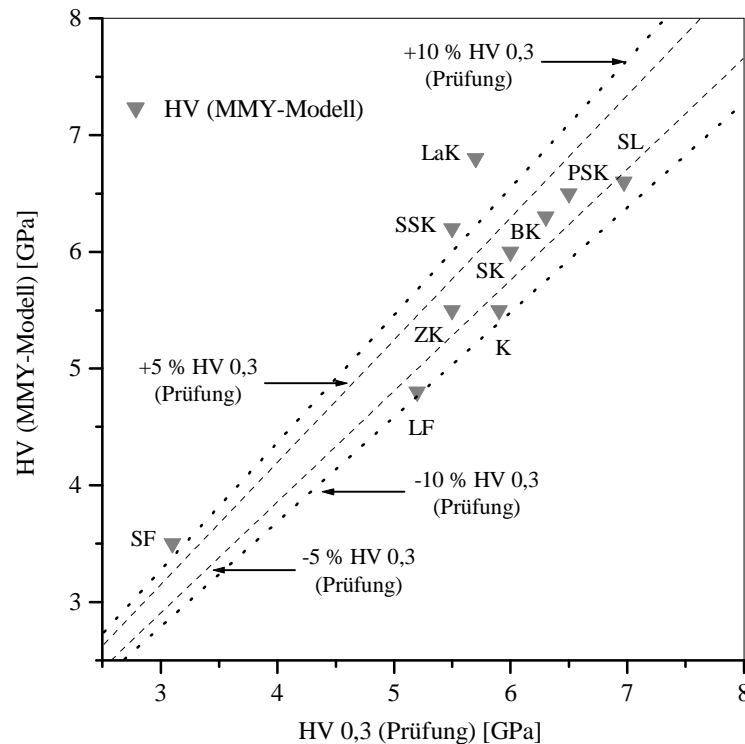


Abbildung 18. Vickers-Härte HV 0,3 (Prüfung) und berechnete Vickers-Härte des MMY-Modells

Zur Klärung der Ursachen für die festgestellten Abweichungen zwischen Modell und Experiment ist eine Bewertung der Parameter und Konstanten der Gleichung 22 notwendig. In diese gehen beispielsweise die berechneten Kompressionsmoduln und Schermoduln des MMY-Modells ein (Tabelle 10). Diese sind jedoch fehlerbehaftet (Abschnitt 3.2.1 und Tabelle 12). Deren Ersatz durch die experimentellen Kennwerte (Tabelle 2) führt tendenziell zu einer Zunahme des Betrages der prozentualen Fehler der berechneten Vickers-Härte um bis zu 6 % (Modellglas SK). Überproportional steigt der prozentuale Fehler um etwa 13 % beim Modellglas SSK. Die berechnete Vickers-Härte des Modellglases K bleibt unverändert. Teilweise kompensieren somit die fehlerbehafteten berechneten elastischen Kennwerte des MMY-Modells die Abweichungen zwischen der experimentellen und der berechneten Vickers-Härte. In die Gleichung 22 geht weiterhin der konstante Faktor  $C_{KG}$  ein. Dieser wurde nach [65] und [68] an Kieselglas experimentell ermittelt. Werden beispielsweise die Ergebnisse der klassischen Vickers-Härteprüfung am Modellglas SL genutzt (Tabelle 5), sollte der Faktor  $C_{KG}$  bei einer Prüfkraft von 3,0 N um etwa 9 % höher im Vergleich zum

Literaturwert liegen. Der Zahlenwert des Faktor  $C_{KG}$  beträgt dann 0,2087. Die Nutzung dieses Zahlenwertes in der Gleichung 22 führt nur bei den Modellgläsern LF, K und SL mit unterschätzten experimentellen Vickers-Härten durch die Modellrechnung zu einer Verbesserung der Richtigkeit. Bei den anderen Modellgläsern steigt der prozentuale Fehler dagegen weiter an. Weiterhin ist in der Gleichung 22 als Parameter der relative Bindungsfaktor  $\Phi_{MMY}$  enthalten. In diesen Parameter gehen neben den molaren Anteilen auch die Anzahl der Kationen aller Oxide ein (Gleichung 23). Die molaren Anteile sowie die Anzahl der Kationen können als gesichert gelten. Weiterhin werden die Einheitsbindungsfestigkeit  $e_{R-O}$  zwischen dem Kation und dem Sauerstoff nach Sun sowie die bei deren Bestimmung festgelegten Koordinationszahlen KZ mit einbezogen (Anhang D). Die Einheitsbindungsfestigkeit  $e_{R-O}$  nach Sun wurde an Ionenkristallen ermittelt. Deshalb gelten diese strenggenommen auch nur für das Oxid im kristallinen Zustand. Nach [71] wurde bei der Annahme der Koordinationszahlen für die Bestimmung der Einheitsbindungsfestigkeiten  $e_{R-O}$  relativ willkürlich vorgegangen. Wie in Anhang D ersichtlich, gelten beispielsweise die Einheitsbindungsfestigkeiten der Oxide  $Na_2O$  und  $CaO$  mit netzwerk wandelnden Kationen nur für das Vorliegen einer Sechserkoordination ( $KZ = 6$ ). Für beide Oxide ist jedoch auch eine Achterkoordination ( $KZ = 8$ ) in den Modellgläsern möglich. Ähnlich liegen die Verhältnisse beim Oxid  $ZnO$ , welches ebenfalls in einigen Modellgläsern enthalten ist (Anhang C). In Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung ist neben der angenommenen Sechserkoordination ( $KZ = 6$ ) auch eine Viererkoordination ( $KZ = 4$ ) möglich. Dadurch sind Unterschiede zwischen dem berechneten Zahlenwert des relativen Bindungsfaktors  $\Phi_{MMY}$  und den realen Größenordnungen in der Glasstruktur wahrscheinlich. In der Folge führt dies zusätzlich zu Abweichungen zwischen den berechneten und experimentellen Zahlenwerten der Vickers-Härte. Die genauere Kenntnis der realen Koordinationsverhältnisse und -zahlen in der Struktur der Modellgläser wäre nur begrenzt nutzbar, da die Einheitsbindungsfestigkeiten nicht für alle prinzipiell möglichen Koordinationszahlen bekannt sind.

In der Abbildung 19 wurden die berechneten und experimentellen Zahlenwerte der Vickers-Härte und deren Abhängigkeit vom Produkt des relativen Bindungsfaktor  $\Phi_{MMY}$  und den berechneten Scher- und Kompressionsmoduln ( $G_{MMY}$  bzw.  $K_{MMY}$ ) dargestellt. Im Gegensatz zu den elastischen Kennwerten des MMY-Modells bei denen immer eine lineare Abhängigkeit von den Parametern des MMY-Modells auftrat, erfolgt die mathematische Beschreibung des Zusammenhanges zwischen der Vickers-Härte und den Parametern des MMY-Modells mittels einer Wurzelfunktion. In der Abbildung 19 ist deutlich erkennbar, daß zwischen der Wurzelfunktion (grauer Graph) sowie den berechneten und den experimentellen Zahlenwerten der Vickers-Härte signifikante Abweichungen auftreten. Eine Berücksichtigung des konstanten Faktors  $C_{KG}$  würde den Graphen der Wurzelfunktion extrem in Richtung der Abszisse stauchen. Deshalb bleibt fraglich, ob die Einführung des konstanten Faktors  $C_{KG}$  notwendig ist. Weiterhin ist unklar, ob zur mathematischen Be-

schreibung des Zusammenhanges zwischen der Vickers-Härte sowie den Parametern des MMY-Modells ausschließlich eine Wurzelfunktion geeignet ist.

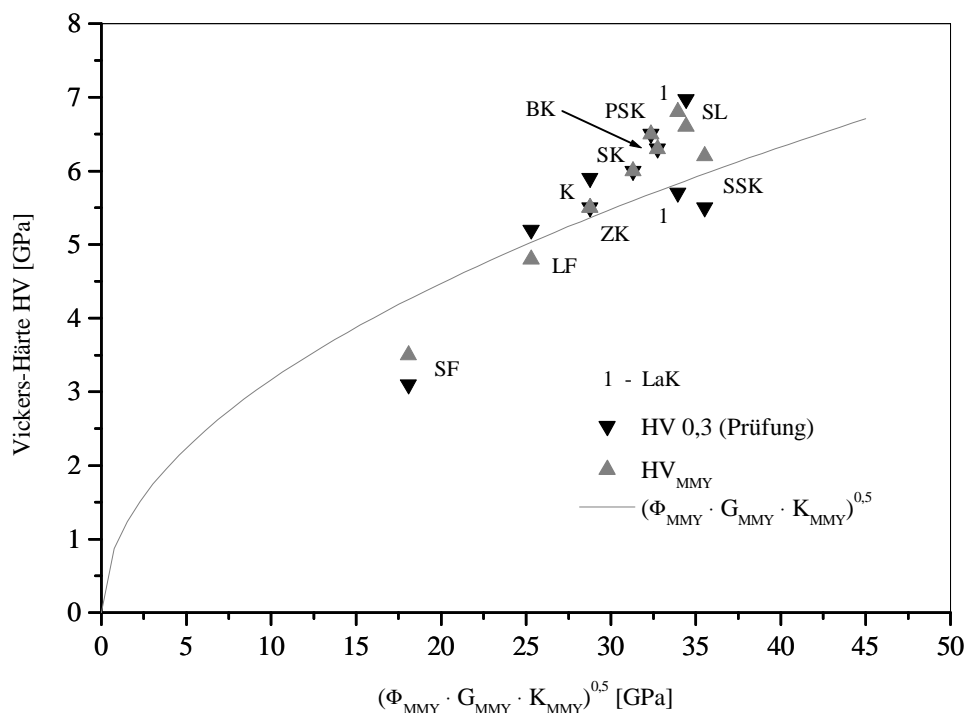


Abbildung 19. Experimentelle und berechnete Vickers-Härte und Abhängigkeit vom Produkt der Parameter des MMY-Modells

Bei den Modellgläsern SF, SSK und LaK treten extreme prozentuale Fehler mit Zahlenwerten von größer 10 % zwischen Modell und Experiment auf. Definitionsgemäß ist die Vickers-Härte eine Maßzahl für die irreversible Verformung im oberflächennahen Bereich des Prüfmaterials. Nach [49] kann der Einflußbereich auf den Härteeindruck aus der dreifachen mittleren Diagonalenlänge und der zehnfachen Eindringtiefe abgeschätzt werden. Bei einer Prüfkraft von 3,0 N beträgt für alle Modellgläser die Diagonalenlänge  $d_K$  im Mittel etwa 0,035 mm und die Eindringtiefe entsprechend des Produktes  $1/7 \cdot d_K$  gleich 0,005 mm. Das Volumenelement, welches signifikant auf die Ausbildung des Härteeindrucks wirkt, hat demnach nur eine Größe von etwa  $2,8 \cdot 10^{-4} \text{ mm}^3$ . Nach [73] nimmt ausgehend vom Volumen in Richtung der Materialoberfläche die Verzerrung oder Deformation der Struktur zu. An der Materialoberfläche ist dies mit einer unvollständigen Abschirmung der Kationen verbunden. Die einseitige Störung der Abschirmung wird durch eine Deformation von Ionen in Richtung der Materialoberfläche verringert. Beispielsweise ist das Sauerstoffanion leicht polarisierbar und damit leicht zu deformieren. Der Zahlenwert für die Polarisierbarkeit nach [74] beträgt  $2,74 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^3$ . Deshalb liegt das Sauerstoffanion bei oxidischen Gläsern in der Regel im

Bereich der Oberfläche konzentriert vor. Prinzipiell muß zwischen der polarisierenden Wirkung von Ionen und der Eigenpolarisierbarkeit von Ionen unterscheiden werden. Enthalten Silicatgläser zusätzlich Oxide mit Kationen starker Eigenpolarisierbarkeit, beeinflussen diese zunehmend das Materialverhalten im oberflächennahen Bereich. Die Wirkung der Eigenpolarisierbarkeit von Kationen auf die Vickers-Härte von Silicatgläsern wurde beispielsweise von Petzold u.a. in [10] systematisch untersucht. Um den Einfluß des Vernetzungsgrades der strukturbildenden  $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder auf die Vickers-Härte auszuschließen, wurde der molare Anteil an  $\text{SiO}_2$  konstant gehalten. Die Untersuchung zeigte, daß mit zunehmender Eigenpolarisierbarkeit der Kationen in der Glasstruktur der Zahlenwert der Vickers-Härte signifikant abnimmt. Besonders stark war dabei die Wirkung der Kationen der Oxide BaO und PbO. In [74] wird ein Zahlenwert von  $1,86 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^3$  für die Eigenpolarisation des  $\text{Ba}^{2+}$ -Kations und ein Zahlenwert von  $1,30 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^3$  für das  $\text{Pb}^{2+}$ -Kation angegeben. Im Vergleich betragen die Zahlenwerte der Eigenpolarisation für das  $\text{Si}^{4+}$ -Kation nur  $1,60 \cdot 10^{-5} \text{ nm}^3$  und für das  $\text{B}^{3+}$ -Kation nur  $3,0 \cdot 10^{-6} \text{ nm}^3$ . Ein weiteres Oxid mit leicht polarisierbarem Kation ist das  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Der Zahlenwert beträgt  $1,04 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^3$  für das  $\text{La}^{3+}$ -Kation. Mit Ausnahme der Modellglases SL (Einkomponentenglas) liegen in den anderen Modellgläsern eine Vielzahl unterschiedlicher Kationen vor. Um die Wirkung der Kationen zumindest qualitativ abschätzen zu können, kann die Molrefraktion  $R_M$  genutzt werden [71]. Zwischen der Polarisierbarkeit der Ionen in der Glasstruktur und der Molrefraktion  $R_M$  besteht eine direkte Proportionalität. Für die Modellgläser dieser Untersuchung wurde die Molrefraktion  $R_M$  nach folgender Gleichung berechnet:

$$R_M = V_M \cdot \frac{n_e^2 - 1}{n_e^2 + 2} \quad (24)$$

mit  $V_M$  = molares Volumen der Modellgläser (aus  $1/V_M$  nach Tabelle 10) und mit  $n_e$  = Brechzahlen der Modellgläser nach [76]. Die Brechzahl dient als Maß für die Raumauffüllung in der Struktur. Die Brechzahlen sowie die nach steigenden Zahlenwerten der Molrefraktion geordneten Ergebnisse wurden in der Tabelle 14 zusammengefaßt. Beispielsweise zeigen die Modellgläser SF, LaK und SSK mit die höchsten Zahlenwerte der Molrefraktion  $R_M$ . Dies korreliert mit der deutlichen Überschätzung der experimentellen Vickers-Härte durch die Modellrechnung bei diesen Gläsern. Die ausgeprägten Polarisationsvorgänge können bei den Modellgläsern LaK und SSK auf die molaren Anteile an BaO mit 32 Mol-% bzw. mit 27 Mol-% zurückgeführt werden. Zusätzlich enthält das Modellglas LaK noch 5 Mol-%  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Der Einfluß von Polarisationsvorgängen in der Struktur der Gläser kann durch die Parameter des MMY-Modells nicht erfaßt werden. Abweichungen zwischen Modell und Experiment werden wahrscheinlich. Beim Modellglas SF mit 50 Mol-% PbO liegt die Ursache der Abweichungen in der Wirkung der  $\text{Pb}^{2+}$ - und  $\text{Pb}^{4+}$ -Kationen. Dies bestätigt auch die in

[68] bereits festgestellte Tendenz zur Überschätzung der experimentellen Vickers-Härte bei hohen molaren Anteilen an PbO durch die Modellrechnung.

Tabelle 14. Brechzahl  $n_e$  und Molrefraktion  $R_M$  der Modellgläser

Probe	Brechzahl $n_e$ [76]	$R_M$ [cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> ]
<b>SL</b>	1,45360	7,4
<b>K</b>	1,52634	7,5
<b>BK</b>	1,51859	7,6
<b>ZK</b>	1,53535	7,8
<b>PSK</b>	1,55440	8,1
<b>SK</b>	1,59424	8,4
<b>SSK</b>	1,66152	8,6
<b>LF</b>	1,58544	8,7
<b>LaK</b>	1,68101	9,7
<b>SF</b>	1,93322	11,6

Nach [72] sind die Wechselwirkungen der Ionenpolarisation und -deformation quantitativ schwer erfaßbar. Prinzipiell ist der wechselseitige Einfluß der Kationen und Anionen in Kristallen relativ gering und nimmt bei amorphen Materialien signifikant zu. Grundsätzlich treten die ausgeprägtesten Wechselwirkungen an der Materialoberfläche auf. In diesem Bereich wird die experimentelle Vickers-Härte der Modellgläser ermittelt. Durch die Polarisationsvorgänge in der Struktur der Modellgläser kann weiterhin nicht ausgeschlossen werden, daß auch die Zahlenwerte der elastischen Kennwerte beeinflußt werden. Dies trifft besonders auf die Modellgläser PSK, SK, SSK und SF mit großen Abweichungen zwischen den experimentellen und berechneten elastischen Kennwerten zu. Durch die Verifizierung der Gleichung für die Vickers-Härte des MMY-Modells (Gleichung 22) konnte gezeigt werden, daß diese trotz Einschränkungen auch für Gläser mit einer großen Variationsbreite der chemischen Zusammensetzung anwendbar ist. Bis auf den empirischen Ansatz von Sanditov [77] zur Berechnung einer Materialhärte (nicht Vickers-Härte) aus dem Elastizitätsmodul und der Poisson-Zahl sind zur Zeit keine weiteren Ansätze zur Vorausberechnung der Härte von Gläsern bekannt. Der Ansatz von Sanditov [77] bietet keine Alternative, da beispielsweise prozentuale Fehler von bis zu -26 % im Vergleich zur experimentellen Vickers-Härte HV 0,3 bei den Modellgläsern SK, ZK und LaK auftreten. Ein weiteres Problem entsteht dann, wenn die elastischen Einzelkennwerte nicht bekannt sind und kein ausreichendes Materialvolumen zur Herstellung von definierten Proben für die Anwendung der Standardprüfverfahren zur Verfügung steht.

### 3.3 Modifizierung der Gleichungen des MMY-Modells

#### 3.3.1 Modifizierung der Gleichungen für die elastischen Kennwerte

Die Verifizierung der Gleichungen des MMY-Modells für die elastischen Kennwerte hat gezeigt, daß zwischen Modell und Experiment Abweichungen auftreten (Abschnitt 3.2.1). Diese führen beispielsweise zu mittleren prozentualen Fehlern beim Elastizitätsmodul von etwa 8 % und bei der Poisson-Zahl von etwa 12 % (Tabelle 12). Wegen der unterschiedlichen Beträge und Vorzeichen der prozentualen Fehler, kann von überwiegend zufälligen Abweichungen ausgegangen werden. Mögliche Ursache ist die ausgeprägte Variationsbreite der chemischen Zusammensetzung der Modellgläser. Durch die Verifizierung der Gleichungen des MMY-Modells konnte nachgewiesen werden, daß die Parameter Gesamtbindungsenergie  $e_{v,G}$  und -packungsdichte  $V_{t,G}$  prinzipiell für die Berechnung elastischer Konstanten geeignet sind. Das MMY-Modell soll erstmalig zur Berechnung mechanischer Kennwerte von natürlichen Gläsern genutzt werden. Die berechneten Kennwerte dienen dann einer Bewertung der experimentellen Prüfergebnisse. Deshalb sollte eine Verbesserung der Richtigkeit der Kennwerte des MMY-Modells angestrebt werden. Im Rahmen dieser Untersuchung besteht nicht die Möglichkeit, grundlegende strukturelle Parameter (z.B. Ionenabstände, Bindungsenergien usw.) genauer zu ermitteln. Um trotzdem die Richtigkeit des MMY-Modells verbessern zu können, wurde mittels einer Regressionsanalyse die Aussage über den Zusammenhang zwischen den Parametern des MMY-Modells sowie den mechanischen Kennwerten der Modellgläser präzisiert. Dies entspricht der Vorgehensweise bei den empirischen Modellen. Die Abbildungen 14 bis 17 zeigen, daß in erster Näherung eine Annahme von linearen Zusammenhängen zwischen den Parametern des MMY-Modells sowie den elastischen Kennwerten der Modellgläser gerechtfertigt ist. Im ersten Schritt der Modifizierung der Gleichungen des MMY-Modells wurde mittels einer Korrelationsanalyse die Stärke dieses angenommenen linearen Zusammenhanges ermittelt. Als Maßzahl dient der Korrelationskoeffizient  $r_{xy}$ . Die Tabelle 15 zeigt die zusammengefaßten Ergebnisse der Korrelationsanalyse. Diese bestätigen, daß von einem linearen Zusammenhang zwischen den Termen der Parameter des MMY-Modells in den Gleichungen 17 bis 20 und den experimentellen elastischen Kennwerten der Modellgläser ( $E_{US}$ ,  $G_{US}$  und  $K_{US}$ ; Anhang B) ausgegangen werden kann. Die Zahlenwerte der Korrelationskoeffizienten  $r_{xy}$  liegen deutlich größer 90 %. Dies gilt nicht für die experimentellen Poisson-Zahlen der Modellgläser.

Tabelle 15. Ergebnisse der Korrelationsanalyse zu den elastischen Kennwerten

	$V_{t,G} \cdot e_{v,G}$ zu $E_{US}$	$(V_{t,G}^2 / (10,2 \cdot V_{t,G} - 1)) \cdot e_{v,G}$ zu $G_{US}$	$V_{t,G}^2 \cdot e_{v,G}$ zu $K_{US}$	$1/V_{t,G}$ zu $\nu_{US}$
$r_{xy}$	95 %	93 %	93 %	-75 %

Für die natürlichen Gläser ist besonders der berechnete Elastizitätsmodul und die berechnete Poisson-Zahl von Bedeutung. Aus diesen elastischen Kennwerten kann der zu erwartende reduzierte Elastizitätsmodul vorausberechnet werden. Dieser soll experimentell mittels des UCI-Verfahrens für die natürlichen Gläser ermittelt werden. Entsprechend des Ergebnisses der Korrelationsanalyse (Tabelle 15) ist die Ermittlung einer modifizierten Gleichung für den Elastizitätsmodul auf der Basis des Originalterms der Parameter des MMY-Modells (Gleichung 17) durch lineare Regression möglich. Im Ergebnis kann die Berechnung des Elastizitätsmoduls  $E_R$  in GPa mittels der modifizierten Gleichung:

$$E_R = 23,224 \cdot V_{t,G} \cdot e_{v,G} - 5,139 \quad (25)$$

erfolgen. Im Gegensatz dazu besteht kein linearer Zusammenhang zwischen dem reziproken Parameter Gesamtpackungsdichte  $V_{t,G}$  und der experimentellen Poisson-Zahl  $v_{US}$  der Modellgläser. Der Zahlenwert des Korrelationskoeffizienten beträgt nur -75 % (Tabelle 15). Beispielsweise wurde bei der Verifizierung der Gleichung des MMY-Modells für die Poisson-Zahl (Gleichung 20) festgestellt, daß beim Modellglas SL der prozentuale Fehler zwischen der berechneten und experimentellen Poisson-Zahl etwa 35 % beträgt (Abschnitt 3.2.1). Dabei ist interessant, daß gerade das Modellglas SL mit 100 Mol-%  $SiO_2$  eine relativ einfache Struktur aufweist. Nach [71] wird für Silicatgläser angenommen, daß der Zahlenwert der Poisson-Zahl von der Änderung des Abstandes der Si-O-Si-Bindung sowie der Änderung der O-Si-O-Winkels des Netzbildners  $SiO_2$  abhängt. Ein vergleichbares Verhalten wird im Zusammenhang mit weiteren Netzbildnern (z.B.  $B_2O_3$ ) vermutet. Dies läßt den Schluß zu, daß auch ein Zusammenhang zum Parameter Gesamtbindungsenergie  $e_{v,G}$  des MMY-Modells bestehen sollte. Dieser Parameter ist ein Maß für den Energieanteil, welcher zur Dehnung bzw. Verzerrung der Bindungen aufgebracht werden muß. Nur das Oxid  $SiO_2$  ist in wechselnden Konzentrationen als Netzbildner in allen Modellgläsern enthalten (Anhang C). Die Einzelbindungsenergie  $e_{v,Si}$  ist dimensionsbehaftet und kann zur Berechnung der Poisson-Zahl nicht verwendet werden (Anhang D). Dimensionslos, wie der Parameter Gesamtpackungsdichte, ist dagegen der molare Anteil  $f_{Si}$  des Netzbildners  $SiO_2$  an der chemischen Gesamtzusammensetzung (Anhang C). Im Ergebnis einer Korrelationsanalyse konnte festgestellt werden, daß ein starker linearer Zusammenhang zwischen dem molaren Anteil  $f_{Si}$  des Netzbildners  $SiO_2$  und der experimentellen Poisson-Zahl besteht. Der Zahlenwert des Korrelationskoeffizienten  $r_{xy}$  betrug dabei -96 %. Im Ergebnis einer linearen Regression auf Basis des molaren Anteils  $f_{Si}$  kann deshalb die dimensionslose Poisson-Zahl  $v_R$  von Silicatgläsern mittels der modifizierten Gleichung:

$$v_R = -0,186 \cdot f_{Si} + 0,353 \quad (26)$$

berechnet werden. Die Tabelle 16 zeigt die Regressionskoeffizienten als Maßzahl für die Güte der Gleichungen 25 und 26. Weiterhin wurden die Gültigkeitsbereiche für die Parameter des MMY-Modells und die elastischen Kennwerte angegeben.

Tabelle 16. Regressionskoeffizienten und Gültigkeitsbereiche der Gleichungen 25 und 26

	$V_{t,G} \cdot e_{v,G}$ zu $E_{US}$	$f_{Si}$ zu $v_{US}$
$R_{xy}$	95 %	-96 %
<b>Gültigkeitsbereich Parameter MMY-Modell</b>	2,20 bis 4,20 GPa	0,25 bis 1,00
<b>Gültigkeitsbereich elastische Kennwerte</b>	45,5 bis 91,5 GPa	0,30 bis 0,15

In den Abbildungen 20 und 21 wurden die Ergebnisse der Regressionsanalyse graphisch dargestellt. Zusätzlich erfolgte die Angabe der Vertrauensgrenzen (Irrtumswahrscheinlichkeit  $\alpha = 1 \%$ ). Durch die Annahme einer geringeren Irrtumswahrscheinlichkeit, im Gegensatz zur Berechnung der halben Weite des Vertrauensbereiches bei den vergleichenden Experimenten mit einer Irrtumswahrscheinlichkeit  $\alpha$  von 5 %, wird das Risiko eines Irrtums bei der Schätzung verringert. Dies ist verbunden mit einer Abnahme der Genauigkeit der Schätzung. Die Größe des Konfidenzintervalls nimmt deshalb zu.

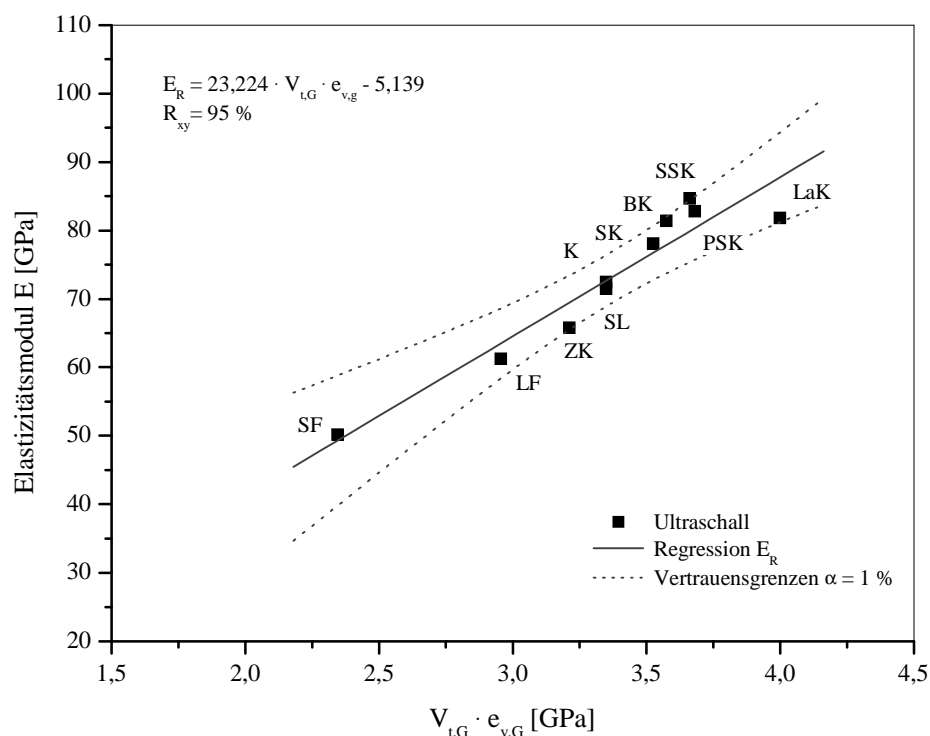


Abbildung 20. Regressionsanalyse zum experimentellen Elastizitätsmodul



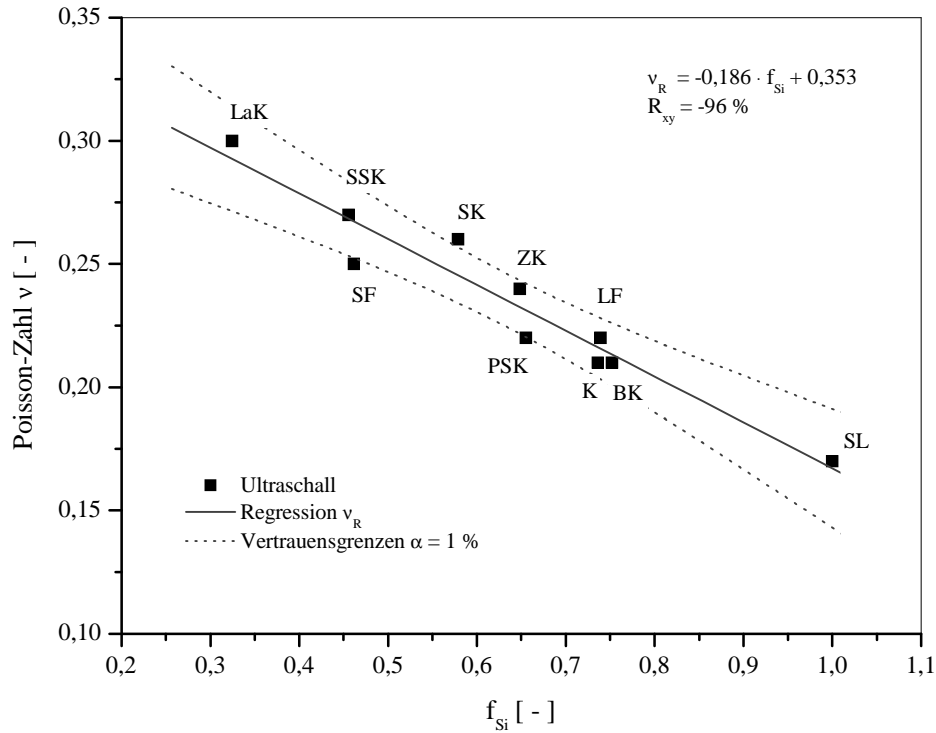


Abbildung 21. Regressionsanalyse zur experimentellen Poisson-Zahl

Da eine Modifizierung der Gleichung der Vickers-Härte des MMY-Modells (Gleichung 22) ohne Berücksichtigung der elastischen Kennwerte erfolgte, wurde die Regressionsanalyse für die Scher- bzw. Kompressionsmoduln nur ergänzend durchgeführt. Zwischen dem Elastizitäts- und dem Schermodul der Modellgläser besteht in Form von  $E \approx 2,3 \cdot G$  ein relativ einfacher Zusammenhang. Deshalb sollte eine Berechnung des Schermoduls auch mittels des Originalterms des MMY-Modells für den Elastizitätsmodul möglich sein. Die Korrelationsanalyse zwischen dem Term  $V_{t,G} \cdot e_{v,G}$  und den experimentellen Schermoduln der Modellgläser ergab einen Zahlenwert des Korrelationskoeffizienten  $r_{xy}$  von 92 %. Die Stärke des linearen Zusammenhanges ist damit im Vergleich zum Originalterm des MMY-Modells für den Schermodul nur unwesentlich geringer (Tabelle 15). Die lineare Regression wurde deshalb mittels des Terms  $V_{t,G} \cdot e_{v,G}$  durchgeführt. Im Ergebnis kann der Schermodul  $G_R$  in GPa mittels der modifizierten Gleichung:

$$G_R = 8,837 \cdot V_{t,G} \cdot e_{v,G} - 0,137 \quad (27)$$

berechnet werden. Im Vergleich der Terme des MMY-Modells für die Berechnung des Elastizitätsmoduls und des Kompressionsmoduls besteht der Unterschied darin, daß die Gesamtpackungsdichte  $V_{t,G}$  in quadratischer Form in die Gleichung des Kompressionsmoduls eingeht (Gleichung

19). Die berechneten Gesamtpackungsdichten für die Modellgläser zeigen, daß diese Zahlenwerte in einem Bereich zwischen etwa 0,51 für das Modellglas SL und etwa 0,65 für das Modellglas LaK liegen (Tabelle 10). Im Originalterm des MMY-Modells wird deshalb durch die quadratische Form der Gesamtpackungsdichte, der Einfluß dieses Parameters auf den berechneten Kompressionsmodul verringert. Dies bestätigt, daß vermutlich schon bei der Entwicklung des MMY-Modells in [66, 67] die Problematik der Richtigkeit der Zahlenwerte des Parameters Gesamtpackungsdichte bestand. Die Stärke des linearen Zusammenhanges zwischen dem Kompressionsmodul der Modellgläser und dem Parameter Gesamtpackungsdichte hängt signifikant davon ab, in welcher Form der Parameter in den Originalterm eingeht. Wird die Gesamtpackungsdichte in Form von  $V_{t,G}^3$  eingeführt, erreicht der Korrelationskoeffizient  $r_{xy}$  einen Zahlenwert von 96 %. Mit der Einführung der Gesamtpackungsdichte in Form von  $V_{t,G}^4$  steigt der Zahlenwert des Korrelationskoeffizienten auf 97 % an. Die weitere Reduzierung des Zahlenwertes der Gesamtpackungsdichte im Originalterm zeigt keine weitere Wirkung mehr. Im Ergebnis der linearen Regression kann der Kompressionsmodul  $K_R$  in GPa mittels der Gleichung:

$$K_R = 50,517 \cdot V_{t,G}^4 \cdot e_{v,G} + 13,948 \quad (28)$$

ermittelt werden. Der in die Gleichungen 25, 27 und 28 eingehende Parameter Gesamtpackungsdichte  $V_{t,G}$  wird nach Gleichung 21 berechnet. Der Parameter Gesamtbindungsenergie  $e_{v,G}$  entspricht der Summe der Produkte aus dem jeweiligen molaren Anteil  $f_i$  sowie der Bindungsenergie  $e_{v,i}$  aller Einzeloxide entsprechend der chemischen Zusammensetzung der Gläser. Im Anhang D sind die Zahlenwerte zur Berechnung der Parameter des MMY-Modells zusammengefaßt.

Zum Nachweis der verbesserten Richtigkeit der elastischen Kennwerte der modifizierten Gleichungen (Gleichungen 25 bis 28) wurde der mittlere prozentuale Fehler  $\varepsilon_{\%}$  für alle Modellgläser berechnet und mit den mittleren prozentualen Fehlern der elastischen Kennwerte der Originalgleichungen des MMY-Modells verglichen (Gleichungen 17 bis 20). Die Tabelle 17 zeigt die Ergebnisse.

Tabelle 17. Vergleich der mittleren prozentualen Fehler aller Modellgläser

Elastische Kennwerte	$\varepsilon_{\%}$ [%] MMY-Modell (Tabellen 11 und 12)	$\varepsilon_{\%}$ [%] Regression
Elastizitätsmodul E	7,8	3,5
Poisson-Zahl $\nu$	12,1	2,9
Reduzierter Elastizitätsmodul $E_{red}$	7,0	3,3
Schermodul G	5,0	4,3
Kompressionsmodul K	7,9	4,7

In der Tabelle 17 ist erkennbar, daß die mittleren prozentualen Fehler der elastischen Kennwerte der modifizierten Gleichungen signifikant geringer sind, als bei den Kennwerten der Originalgleichungen des MMY-Modells. Basis der Berechnung der prozentualen Fehler sind immer die experimentellen elastischen Kennwerte des Ultraschall-Impuls-Laufzeit-Verfahrens (Tabelle 2 oder Anhang B).

### 3.3.2 Modifizierung der Gleichung für die klassische Vickers-Härte

Auch die Verifizierung der Gleichung des MMY-Modells für die Vickers-Härte hat gezeigt, daß zwischen den berechneten und experimentellen Kennwerten Abweichungen auftreten (Abschnitt 3.2.2). Beispielsweise betragen im Extremfall die prozentualen Fehler für das Modellglas SF etwa 12 %, das Modellglas SSK etwa 13 % sowie das Modellglas LaK etwa 20 %. Die mathematische Beschreibung des Zusammenhanges zwischen der experimentellen Vickers-Härte und den Parametern des MMY-Modells mittels einer Wurzelfunktion stellt nur eine Variante dar.

Petzold gibt in [74] für die Vickers-Härte von verschiedenen Silicatgläsern typische Zahlenwerte an. Danach liegen beispielsweise die Zahlenwerte der Vickers-Härte von Bleisilicatgläsern in einem Bereich von etwa 3 GPa bis etwa 4 GPa. Für Alkali-Erdalkali-Silicatgläser sind Zahlenwerte von etwa 5,5 GPa sowie für Borosilicatgläser von etwa 6,5 GPa typisch. Die Zahlenwerte der Vickers-Härte von Kieselglas liegen in einem Bereich von etwa 8 GPa bis etwa 9 GPa. Diesen Zahlenwerten entsprechen auch die Angaben in [72]. An der unteren Grenze der typischen Zahlenwerte für die Vickers-Härte von Silicatgläsern liegt die experimentelle Vickers-Härte des Modellglases SF mit 3,1 GPa bei einer Prüfkraft von 3,0 N (Tabelle 13). Wird dieser Zahlenwert als untere Grenzhärte für die untersuchten Modellgläser angesehen, ist in erster Näherung eine Beschreibung des Zusammenhanges zwischen der Vickers-Härte und den Parametern des MMY-Modells auch durch eine lineare Funktion möglich. Mittels einer Korrelationsanalyse wurde deshalb geprüft, welche Stärke ein angenommener linearer Zusammenhang besitzt. Wegen der fehlerbehafteten elastischen Kennwerte des MMY-Modells wurden dafür die experimentellen elastischen Kennwerte verwendet (Anhang B). Die Tabelle 18 zeigt die Ergebnisse der Korrelationsanalyse. Der Korrelationskoeffizient  $r_{xy}$  dient wieder als Maßzahl für die Stärke des linearen Zusammenhanges.

Tabelle 18. Ergebnisse der Korrelationsanalysen zur Vickers-Härte der Modellgläser

	$\phi_{\text{MMY}}$ zu HV 0,3 (Tab. 13)	$G_{\text{US}}$ zu HV 0,3 (Tab. 13)	$K_{\text{US}}$ zu HV 0,3 (Tab. 13)	$\phi_{\text{MMY}} \cdot G_{\text{US}} \cdot K_{\text{US}}$ zu HV 0,3 (Tab. 13)
$r_{xy}$	73 %	84 %	26 %	74 %

Aus der Tabelle 18 ist ersichtlich, daß kein linearer Zusammenhang zwischen dem Kompressionsmodul sowie der experimentellen Vickers-Härte HV 0,3 angenommen werden kann. Ein schwach ausgeprägter linearer Zusammenhang besteht dagegen zu den weiteren Parametern des MMY-Modells. Der Zahlenwert des Korrelationskoeffizienten  $r_{xy}$  von 84 % für den experimentellen Schermodul und die experimentelle Vickers-Härte HV 0,3 ergibt einen Ansatzpunkt für die Modifizierung der Originalgleichung des MMY-Modells (Gleichung 22). Der Schermodul des MMY-Modells basiert auf dem Produkt der Parameter Gesamtpackungsdichte  $V_{t,G}$  und Gesamtbindungsenergie  $e_{v,G}$ . Im Ergebnis einer Korrelationsanalyse für das Produkt der Parameter des MMY-Modells und die experimentelle Vickers-Härte HV 0,3 konnte nur ein Zahlenwert von 75 % für den Korrelationskoeffizienten ermittelt werden. Vergleichbar mit dem experimentellen Kompressionsmodul, tritt auch kein linearer Zusammenhang zwischen der Gesamtpackungsdichte und der experimentellen Vickers-Härte auf. Der Zahlenwert des Korrelationskoeffizienten  $r_{xy}$  beträgt nur 17 %. Im Gegensatz dazu liegt der Zahlenwert des Korrelationskoeffizienten bei 95 %, wenn nur die Gesamtbindungsenergie  $e_{v,G}$  und die experimentelle Vickers-Härte betrachtet werden. Die Annahme eines linearen Zusammenhanges wäre danach gerechtfertigt. Dies bedeutet für die untersuchten Modellgläser, daß die experimentelle Vickers-Härte HV 0,3 eindeutig von der Bindungsfestigkeit in der Struktur dominiert wird. Dieses Ergebnis steht in Übereinstimmung mit den Aussagen von Petzold u.a. [10], wonach die Vickers-Härte hauptsächlich von den Bindungskräften in der Struktur abhängen soll. Im Ergebnis der linearen Regression auf Basis der Gesamtbindungsenergie  $e_{v,G}$  kann deshalb die Vickers-Härte HV 0,3 in GPa mittels der modifizierten Gleichung:

$$HV_R = 1,790 \cdot e_{v,G} - 4,818 \quad (29)$$

berechnet werden. Der Parameter Gesamtbindungsenergie  $e_{v,G}$  wird wieder aus der Summe des Produktes des molaren Anteils  $f_i$  sowie der Einzelbindungsenergie  $e_v$  der Oxide der Gläser ermittelt. Im Anhang D sind die Zahlenwerte zur Berechnung dieses Parameters zusammengefaßt. Der molare Anteil  $f_i$  muß wieder aus der chemischen Zusammensetzung der Gläser berechnet werden. Die Tabelle 19 zeigt den Regressionskoeffizienten  $R_{xy}$  sowie die Gültigkeitsbereiche für den Parameter Gesamtbindungsenergie  $e_{v,G}$  sowie die experimentelle Vickers-Härte HV 0,3 im Zusammenhang mit der Gleichung 29.

Tabelle 19. Ergebnisse der Regressionsanalyse und Gültigkeitsbereich der Gleichung 29

Parameter $e_{v,G}$ zu HV 0,3 (Tab. 13)	
$R_{xy}$	96 %
Gültigkeitsbereich Parameter $e_{v,G}$	4,0 bis 7,1 GPa
Gültigkeitsbereich Vickers-Härte HV 0,3	2,5 bis 7,9 GPa

In der Abbildung 22 wurde das Ergebnis der Regressionsanalyse mit den Vertrauensgrenzen (Irrtumswahrscheinlichkeit  $\alpha = 1\%$ ) graphisch dargestellt.

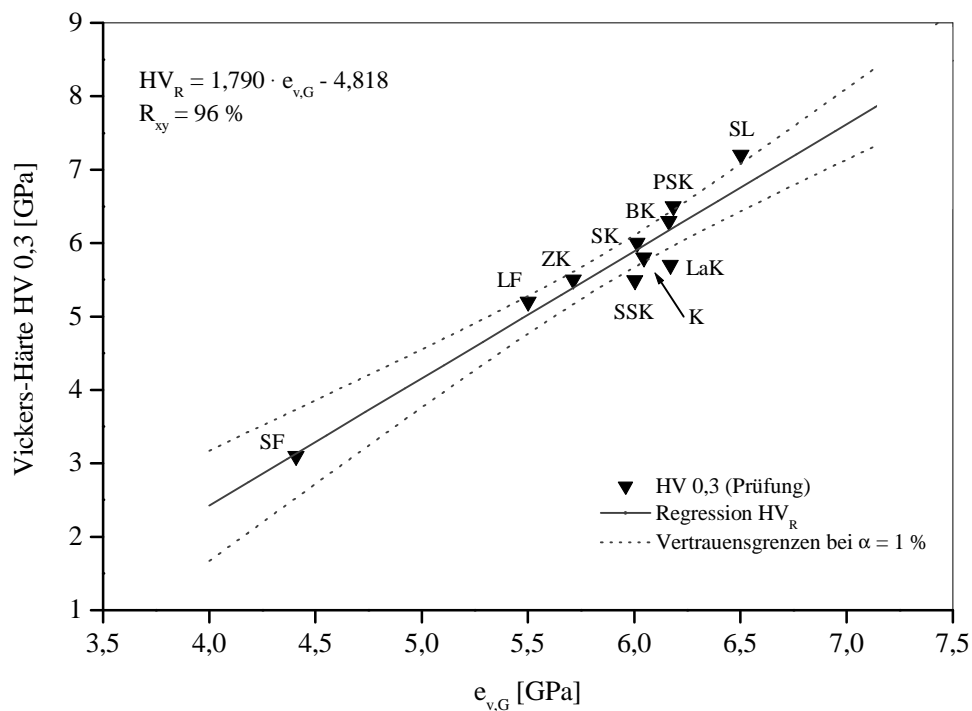


Abbildung 22. Regressionsanalyse zur experimentellen Vickers-Härte (Gleichung 29)

Zum Nachweis der verbesserten Richtigkeit der mittels der modifizierten Gleichung berechneten Vickers-Härte (Gleichung 29) wurde wieder der mittlere prozentuale Fehler  $\varepsilon\%$  für alle Modellgläser berechnet (Gleichung 16). Der mittlere prozentuale Fehler  $\varepsilon\%$  von 6,6 % für die Vickers-Härte des MMY-Modells (Gleichung 22) wird durch die Anwendung der modifizierten Gleichung auf einen Zahlenwert von 3,5 % reduziert. Insbesondere bei den Modellgläsern mit extremen Abweichungen zwischen Modell und Experiment führt die Anwendung der Gleichung 29 zu einer deutlichen Verbesserung der Richtigkeit des berechneten Kennwertes. So betragen beispielsweise die prozentualen Fehler beim Modellglas SSK nur noch etwa 7 % (Gleichung 22 etwa 13 %) und beim Modellglas LaK nur noch etwa 9 % (Gleichung 22 etwa 20 %). Beim Modellglas SF treten keine Abweichungen zwischen Modell und Experiment auf (Gleichung 22 etwa 12 %).

Die modifizierte Gleichung für die Vickers-Härte (Gleichung 29) sowie die modifizierten Gleichungen für den Elastizitätsmodul und die Poisson-Zahl (Gleichungen 25 und 26) besitzen nur für die untersuchten Bereiche der Parameter des MMY-Modells volle Gültigkeit. Wegen der Anwendung dieser Gleichungen auf die natürlichen Gläser wurde auf der Basis der mittleren chemischen Zusammensetzung für die Pechsteine, Obsidiane und Tektite nach [4] sowie für das Wüstenglas

nach [78], die zu erwartenden Zahlenwerte der Parameter des MMY-Modells abgeschätzt. Der Zahlenwert der Gesamtbindungsenergie  $e_{v,G}$  beträgt etwa 6,9 GPa für die Pechsteine, Obsidiane und Tektite. Für das Produkt aus Gesamtpackungsdichte  $V_{t,G}$  und Gesamtbindungsenergie  $e_{v,G}$  wurde ein Zahlenwert von etwa 3,7 GPa, bei einer mittleren Dichte von  $2,37 \text{ g cm}^{-3}$ , berechnet. Der molare Anteil  $f_{Si}$  des Netzworkebildners  $\text{SiO}_2$  dieser natürlichen Gläser wurde mit etwa 0,8 abgeschätzt. Für das Wüstenglas wurde ein Zahlenwert für die Gesamtbindungsenergie  $e_{v,G}$  von etwa 6,5 GPa sowie für das Produkt aus Gesamtpackungsdichte  $V_{t,G}$  und -bindungsenergie  $e_{v,G}$  ein Zahlenwert von etwa 3,3 GPa, bei einer mittleren Dichte von  $2,20 \text{ g cm}^{-3}$ , ermittelt. Der molare Anteil  $f_{Si}$  des Netzworkebildners  $\text{SiO}_2$  für das Wüstenglas beträgt etwa 0,98. Insgesamt bedeutet dies, daß die Parameter des MMY-Modells und deren Produkte sowie die molaren Anteile des Netzworkebildners  $\text{SiO}_2$  innerhalb der Gültigkeitsbereiche der modifizierten Gleichungen liegen (Tabellen 16 und 19). Treten bei den natürlichen Gläser dieser Untersuchung keine extremen Abweichungen zur mittleren chemischen Zusammensetzung nach [4] und [78] auf, ist eine erhebliche Änderung der Zahlenwerte der Parameter des MMY-Modells nicht zu erwarten. Die Anwendung der modifizierten Gleichungen ist dann gerechtfertigt.

## **4 Ermittlung mechanischer Kennwerte natürlicher Gläser**

### **4.1 Natürliche Gläser**

Ein Unterschied zwischen den natürlichen Gläsern (Pechsteine, Obsidiane, Tektite und Wüstenglas) besteht in deren Genese. Die Entstehung der hochkieselsäurehaltigen Schmelzen für die Bildung der Pechsteine und Obsidiane ist eng mit dem Vulkanismus in verschiedenen Teilen der Erde verbunden. Für diese natürlichen Gläser wird deshalb auch die Bezeichnung vulkanische Gläser verwendet. Obsidiane sind reich an  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sowie durch einen relativ niedrigen Gehalt an überwiegend primärem Wasser gekennzeichnet. Bedingt durch die kieselsäurereiche Zusammensetzung können die Obsidiane der Rhyolith-Familie (kieselsäurereiche Vulkanitgesteine) zugeordnet werden. In Abhängigkeit von der Konzentration an Magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) und Hämatit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) ist die Farbe der Obsidiane überwiegend grün oder braun bis schwarz. Teilweise enthalten die Obsidiane geringe Mengen an Blasen sowie Mikrokristalle (z.B. Feldspäte und Quarz) [6]. Bedeutende Obsidianvorkommen wurden beispielsweise in Island, im Bereich der Liparischen Inseln (Italien), in der Türkei, in Armenien, den USA sowie in Argentinien festgestellt. Die Pechsteine können ebenfalls der Rhyolith-Familie zugeordnet werden. Die chemische Zusammensetzung der Pechsteine und der Obsidiane ist vergleichbar. Signifikant höher ist dagegen der Wassergehalt der Pechsteine. Die Ursachen für den hohen Wassergehalt der Pechsteine sind zur Zeit noch umstritten. Offen ist, ob das

Wasser primärer Natur ist oder beispielsweise durch hydrothermale Vorgänge bzw. durch Diffusion in die Pechsteine (Hydratation des Pechsteins) gelangte [80]. Bedingt durch den hohen Wassergehalt werden häufig wasserreiche Sekundärphasen gebildet. Dies führt zu einer zunehmenden Entglasung (lokale Kaolinisierung). Die Farbe der Pechsteine variiert zwischen grau, schwarz, grünlich bzw. braun. Typisch für Pechsteine sind relativ große Quarz- bzw. Feldspateinsprenglinge sowie teilweise das Auftreten von perlitischer Teilbarkeit in Form von kreisförmigen Sprüngen [81]. Große Pechsteinvorkommen wurden beispielsweise in Sachsen (Deutschland), in Südtirol (Italien) sowie in den USA nachgewiesen.

Noch nicht vollständig geklärt ist die Genese der Tektite und des Wüstenglases. Bei der Tektitbildung werden zwei Hypothesen diskutiert. Entsprechend der Vulkanhypothese sind die Tektite das Produkt außerirdischer vulkanischer Tätigkeit (Mondvulkanismus). Die sogenannte Impacthypothese geht vom Aufschlag von Riesenmeteoriten auf die Erdoberfläche aus. Ergebnis dieses Aufschlages ist das lokale Aufschmelzen der Erdkruste. Teile der geschmolzenen Ausgangsmaterialien werden dabei in die Stratosphäre geschleudert, kühlen dort extrem schnell ab und erreichen anschließend wieder die Erdoberfläche. Nach [82] bestehen zwischen den Tektiten und den vulkanischen Gläsern nur geringe Unterschiede in der mittleren chemischen Zusammensetzung. Deutliche Unterschiede treten in den Konzentrationen an Alkali- und Erdalkalioxiden ( $R_2O$  bzw.  $RO$ ) sowie an Eisenoxid auf. Charakteristisch für Tektite ist der extrem niedrige Wassergehalt. Im Vergleich zu den vulkanischen Gläsern sind kristalline Einschlüsse oder Blasen selten. Die Färbung der Tektite ist mit der Färbung der vulkanischen Gläser vergleichbar und reicht von grün über hellbraun bis schwarz. Die Färbung wird von der Eisenoxidkonzentration bestimmt. Für die Fundorte der Tektite können typische Streufelder, wie beispielsweise das asiatisch-australische Streufeld, das mitteleuropäische Streufeld oder das nordamerikanische Streufeld, abgegrenzt werden. Zu den Tektiten des mitteleuropäischen Streufeldes gehören die Moldavite (Sachsen/Deutschland oder Mähren/Tschechien). Vertreter des asiatisch-australischen Streufeldes sind die Indochinite (Vietnam, Laos, Thailand, Südchina) [82].

Verschiedene Hypothesen existieren auch zur Genese des Wüstenglases. Nach Frischat u.a. [78] werden in der Literatur neben terrestrischen Hochtemperaturprozessen oder Sol-Gel-Reaktionen (Tieftemperaturprozesse) auch extraterrestrische Vorgänge diskutiert. Ausgehend von der Hypothese einer Sol-Gel-Reaktion zeigen neuere Untersuchungen von Frischat u.a. [79], daß terrestrische Tieftemperaturprozesse als Ursache für die Genese des Libyschen Wüstenglases relativ unwahrscheinlich sind. Untersuchungen zu den  $SiO_2$ -Modifikationen und Strukturelementen des Libyschen Wüstenglases im Vergleich zu technischem Kieselglas sowie Kieselgelen zeigten, daß die kieselglasähnliche Struktur des Libyschen Wüstenglases (cristobalit- und tridymitähnliche Strukturelemente) mit großer Wahrscheinlichkeit nur über einen Hochtemperaturprozeß (Schmelze) entstanden

sein kann. Typisch für Wüstenglas ist die extrem hohe  $\text{SiO}_2$ -Konzentration (größer 98 Mol-%). Weiterhin treten Spuren von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  auf. Teilweise zeigt das Wüstenglas eine einheitlich grünliche Farbe, teilweise tritt auch eine grünlich-gelbe Färbung auf. Mit dunkelbraunen Streifen durchsetztes Wüstenglas wurde ebenfalls festgestellt. Blasen sowie mikrokristalline Einschlüsse aus Wollastonit ( $\text{CaSiO}_3$ ) und Cristobalit ( $\text{SiO}_2$ ) sind ebenfalls typisch [78]. Einziger Fundort des Libyschen Wüstenglases (LDG) ist der ägyptischen Teil der Sahara.

#### 4.1.1 Ausgewählte natürliche Gläser

Die Tabelle 20 zeigt die Art der natürlichen Gläser, den Fundort sowie die Probenbezeichnung. Die Auswahl der verschiedenen natürlichen Gläser erfolgte in Zusammenarbeit mit Professor Heide und Mitarbeitern vom Institut für Geowissenschaften der Friedrich-Schiller-Universität Jena. Die Proben sind charakteristisch für die jeweiligen weltweiten Fundorte.

Tabelle 20. Ausgewählte natürliche Gläser

Typ	Fundort	Probe
<b>Pechstein</b>	Deutschland, Raum Meißen, Lokalität Semmelsberg	PG 1
<b>Kugelpechstein</b>	Deutschland, Raum Tharandt, Lokalität Spechtshausen	PG 2
<b>Obsidian</b>	Argentinien, Probe Nr. 06	OAG
<b>Obsidian</b>	Türkei, Lokalität Trabzon	OTR
<b>Obsidian</b>	Island, Lokalität Landmannalaugar	OIC
<b>Obsidian</b>	Armenien, Raum Zar, Lokalität Berg Atis	OAR 1
<b>Obsidian</b>	Armenien, Raum Zar, Lokalität Berg Atis	OAR 2
<b>Obsidian</b>	Armenien, Raum Gumusch, Lokalität Razdan-Fluß	OAR 3
<b>Tektit</b>	Indochina, Indochinit, Sammlung Gerstner	TI
<b>Wüstenglas</b>	Ägypten, Sahara (Libysche Wüste)	LDG

Die natürlichen Gläser standen nur in begrenztem Umfang zur Verfügung. Die Abmessung der hergestellten Proben betrug etwa 15 mm x 15 mm x 4 mm. Das Bearbeiten der Proben erfolgte entsprechend Abschnitt 2.3.1.

## 4.2 Verfahren zur Charakterisierung der natürlichen Gläser

### 4.2.1 Ermittlung der Dichte

Die Dichte wurde entsprechend Abschnitt 2.3.1 zweimal pro Probe ermittelt.



#### **4.2.2 Ermittlung der chemischen Zusammensetzung**

Die chemische Zusammensetzung wurde an fünf verschiedenen Stellen der Proben mittels des EDX-Analysesystems Mikrosonde Link ISIS (Firma Oxford Instruments) und der Software SEMQuant ermittelt.

#### **4.2.3 Lichtmikroskopie und Röntgenbeugung**

Für die lichtmikroskopischen Untersuchungen wurden das Auflichtmikroskop AXIOTECH (Fa. Carl Zeiss) sowie die Bildverarbeitungssoftware KS 100 (Fa. Kontron) genutzt. Die Röntgenbeugungsuntersuchungen erfolgten mit dem Röntgendiffraktometer D 5000 (Firma Siemens) mittels  $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung im Winkelbereich von  $2\theta = 10^\circ$  bis  $60^\circ$ . Zur Auswertung der Diffraktogramme stand die JCPDS-Datei (Joint Commission of Powder Diffraction Standards) zur Verfügung.

### **4.3 Ermittlung mechanischer Kennwerte mittels Eindruckverfahren**

#### **4.3.1 Klassische Vickers-Härte und reduzierter Elastizitätsmodul des UCI-Verfahrens**

Zur Ermittlung der mechanischen Kennwerte wurde die UCI-Sonde mit einer Nennprüfkraft von 3,0 N genutzt. Die weitere Durchführung der Prüfungen sowie die Bestimmung der notwendigen Meßgrößen entsprach der Vorgehensweise bei den vergleichenden Experimenten an den Modellgläsern (Abschnitt 2.3.3). Im Gegensatz zu den Modellgläsern wurde bei den natürlichen Gläsern in Abhängigkeit von der Probenfläche eine maximal mögliche Anzahl von Prüfeindrücken eingebracht ( $n = 20$  bis  $30$ ). Die Berechnung der Zahlenwerte der klassischen Vickers-Härte HV 0,3 erfolgte nach Gleichung 1 (Abschnitt 2.1.1) und des reduzierten Elastizitätsmoduls des UCI-Verfahrens nach Gleichung 13 (Abschnitt 2.2.3).

#### **4.3.2 Ermittlung des relativen kritischen Spannungsintensitätsfaktors mittels des Indentation-Crack-Length-Verfahrens (ICL-Verfahren) und Berechnung der kritischen spezifischen Bruchenergie**

Der relative kritische Spannungsintensitätsfaktor  $K_{Ic}$ , nachfolgend immer Spannungsintensitätsfaktor genannt, wurde mit dem ICL-Verfahren (Indentation-Crack-Length-Verfahren) ermittelt. Die

Berechnung des Kennwertes erfolgte mittels der Gleichung nach Lawn und Fuller [83] für technisch erzeugte Gläser und konische Eindringkörper:

$$K_{Ic} = 0,0726 \cdot \frac{F}{c_{RR}^{3/2}} \quad (30)$$

mit  $F$  = Prüfkraft und  $c_{RR}$  = mittlere Radialrißlänge. Die mittlere Radialrißlänge wurde aus der halben vertikalen sowie horizontalen Gesamtlänge der Radialrisse  $2c_{RR}$  ([16] bzw. Abbildungen 8 und 9) ermittelt. Nach [84] ist die Gleichung 30 uneingeschränkt für Vickers-Eindringkörper gültig. Der Gleichung 30 nach Lawn und Fuller [83] entspricht in der Form auch die Gleichung 5 von Tanaka [46] (Abschnitt 2.2.1). Der Spannungsintensitätsfaktor  $K_{Ic}$  ist ein Maß für den Widerstand gegen die Ausbreitung von kurzen Rissen. In Abhängigkeit von der Höhe der Beanspruchung erreichen die Spannungen unter dem Eindringkörper einen kritischen Wert, bei welchem der Bruch des Materials eintritt. Dies kann mit instabilem Rißwachstum verbunden sein. Durch das Wachstum der Risse erfolgt eine Verringerung der elastischen Energie. Durch die Entstehung neuer Bruchflächen (Grenzflächen) wird die Oberflächenenergie erhöht. Instabiles Rißwachstum ohne weitere zusätzliche Beanspruchung tritt immer dann auf, wenn durch das Rißwachstum mehr elastische Energie freigesetzt wird als zur Erhöhung der Oberflächenenergie notwendig ist. Im Ergebnis entsteht bei spröden Materialien ein charakteristisches Rißsystem um den bleibenden Eindruck (Abschnitt 2.4.1 bzw. 2.4.2). Auf der Basis von Voruntersuchungen an ausgewählten natürlichen Gläsern wurde die Prüfkraft zur Erzeugung der Radialrisse mit 9,81 N festgelegt (Haltezeit 10 s). Pro Probe wurde eine maximal mögliche Anzahl von Eindrücken relativ gleichmäßig über die Prüffläche verteilt eingebracht ( $n = 30$  bis  $52$ ). Dazu wurden ausschließlich die von der Ermittlung der Vickers-Härte und dem reduzierten Elastizitätsmodul unbeeinflussten Abschnitte der Prüffläche genutzt. Für das Aufbringen der Prüfkraft sowie die Messung der horizontalen und vertikalen Rißlängen  $2c_{RR}$  wurde der Mikrohärteprüfer HMV-2000 (Firma Shimadzu) eingesetzt (Abschnitt 2.3.3).

Für die Beurteilung des Bruchverhaltens steht mit der kritischen spezifischen Bruchenergie  $G_{Ic}$ , nachfolgend immer Bruchenergie genannt, eine weitere bruchmechanische Kenngröße zur Verfügung. Im Fall der instabilen Rißausbreitung durch Überschreiten der kritischen Spannung stellt die Bruchenergie  $G_{Ic}$  die notwendige Energie dar, welche zur Erzeugung von zwei Einheitsbruchflächen bei der Rißausbreitung aufgebracht werden muß. Wie der Spannungsintensitätsfaktor  $K_{Ic}$  ist die Bruchenergie  $G_{Ic}$  eine Materialkonstante. Die Berechnung der Bruchenergie  $G_{Ic}$  erfolgte nach [84] mittels der Gleichung:

$$G_{Ic} = K_{Ic}^2 \cdot E_{red}^{-1} \quad (31)$$

mit  $K_{Ic}$  = Spannungsintensitätsfaktor (Gleichung 30) und  $E_{red}$  = reduzierter Elastizitätsmodul (Gleichung 13).

## 4.4 Ergebnisse und Diskussion der Ermittlung mechanischer Kennwerte natürlicher Gläser

### 4.4.1 Dichte

Die Tabelle 21 zeigt die Zahlenwerte der experimentell ermittelten Dichte als Mittelwerte. Die Dichte der natürlichen Gläser wird für die Berechnungen mittels des MMY-Modells benötigt.

Tabelle 21. Mittlere Dichte der natürlichen Gläser

Probe	Typ	Dichte $\rho_0$ [g cm <sup>-3</sup> ]	Standardabweichung [g cm <sup>-3</sup> ]
PG 1	Pechstein	2,33	0,03
PG 2	Kugelpechstein	2,31	0,01
OAG	Obsidian	2,34	0,02
OTR	Obsidian	2,34	0,03
OIC	Obsidian	2,37	0,01
OAR 1	Obsidian	2,33	0,01
OAR 2	Obsidian	2,36	0,01
OAR 3	Obsidian	2,36	0,03
TI	Tektit	2,38	0,01
LDG	Wüstenglas	2,18	0,01

Prinzipiell liegen die Zahlenwerte der Dichte der natürlichen Gläser dieser Untersuchung innerhalb der Spannweiten, welche in der Literatur angegeben werden. Leschik u.a. [80] bzw. Lange und Heide [85] geben beispielsweise für Pechsteine aus der Umgebung von Meißen (Sachsen) Dichtewerte von 2,27 g cm<sup>-3</sup> bis 2,34 g cm<sup>-3</sup> an. Die experimentellen Dichtewerte der Pechsteine PG 1 und PG 2 liegen innerhalb dieses Bereiches. Für Obsidiane aus verschiedenen Vorkommen der USA wurden in [6] Zahlenwerte der Dichte von 2,22 g cm<sup>-3</sup> bis 2,46 g cm<sup>-3</sup> angegeben. In diesen Bereich können auch die Dichtewerte der Obsidiane eingeordnet werden. Dorfmann u.a. [2] ermittelten Zahlenwerte der Dichte zwischen 2,31 g cm<sup>-3</sup> und 2,43 g cm<sup>-3</sup> für unterschiedliche Proben der Tektitart Indochinit. Der Zahlenwert der Dichte der Probe TI liegt mit 2,38 g cm<sup>-3</sup> innerhalb dieses Bereiches. In [86] wurde eine mittlere Dichte von 2,00 g cm<sup>-3</sup> für Wüstenglas ermittelt. Dieser Zahlenwert ist im Vergleich zur Dichte abweichender Wüstenglasproben von 2,20 g cm<sup>-3</sup> relativ niedrig. Als Ursache wird in [86] auf den hohen Gehalt an Blasen in den untersuchten Proben hin-

gewiesen. Die Dichte der Probe LDG liegt mit  $2,18 \text{ g cm}^{-3}$  zwischen der Dichte von  $2,00 \text{ g cm}^{-3}$  nach [86] und der für Wüstengläser typischen Dichte von  $2,20 \text{ g cm}^{-3}$ .

#### 4.4.2 Chemische Zusammensetzung

In der Tabelle 22 wurde die mittlere chemische Zusammensetzung in Mol-% aus den EDX-Analysen ( $n = 5$ ) zusammengefaßt. Zusätzlich kann die empirische Streuung  $s$  bzw. der empirische Variationskoeffizient  $v$  für die Mittelwerte entnommen werden. Die gesamte Eisenkonzentration wurde immer als  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  berechnet.

Tabelle 22. Mittlere chemische Zusammensetzung der natürlichen Gläser in Mol-%

Mol-%	PG 1 (n = 5)	PG 2 (n = 5)	OAG (n = 5)	OTR (n = 5)	OIC (n = 5)	OAR 1 (n = 5)	OAR 2 (n = 5)	OAR 3 (n = 5)	TI (n = 9)	LDG (n = 5)
<b>SiO<sub>2</sub></b>	83,49	82,35	79,98	81,40	78,81	78,80	78,54	77,95	80,18	99,43
<b>s</b>	1,30	1,29	1,56	1,36	1,37	1,98	2,26	2,21	3,14	0,12
<b>v [%]</b>	1,6	1,6	2,0	1,7	1,7	2,5	2,9	2,8	3,9	0,1
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	7,99	8,16	8,50	9,32	8,23	9,04	9,38	9,50	8,17	0,31
<b>s</b>	0,04	0,06	0,14	0,16	0,09	0,11	0,21	0,11	0,17	0,08
<b>v [%]</b>	0,5	0,7	1,6	1,7	1,1	1,2	2,2	1,2	2,1	25,8
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	3,78	2,79	6,33	4,50	8,09	7,93	7,94	8,38	2,73	~0,01
<b>s</b>	0,82	0,52	0,97	0,66	0,97	1,53	1,56	1,50	0,94	
<b>v [%]</b>	21,7	18,6	15,3	14,9	12,0	19,3	19,6	17,9	34,4	
<b>K<sub>2</sub>O</b>	3,09	4,92	3,90	3,19	1,57	2,62	2,50	2,42	1,61	~0,01
<b>s</b>	0,30	0,45	0,25	0,23	0,17	0,17	0,25	0,26	0,23	
<b>v [%]</b>	9,7	9,1	6,4	7,2	10,8	6,5	10,0	10,7	14,3	
<b>CaO</b>	1,10	1,06	0,64	0,90	1,59	0,93	1,00	0,98	1,93	~0,01
<b>s</b>	0,08	0,07	0,04	0,15	0,05	0,08	0,10	0,09	0,40	
<b>v [%]</b>	7,3	7,1	6,3	16,7	3,1	8,6	11,1	9,2	21,2	
<b>MgO</b>	0,11	0,07	0,13	0,20	0,33	0,18	0,18	0,26	3,09	0,00
<b>s</b>	0,05	0,04	0,06	0,11	0,17	0,06	0,08	0,14	0,70	
<b>v [%]</b>	45,5	57,1	46,2	55,0	51,5	33,3	44,4	53,8	22,7	
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0,09	0,16	0,10	0,10	0,20	0,08	0,16	0,12	0,49	0,12
<b>s</b>	0,03	0,04	0,03	0,01	0,02	0,01	0,04	0,06	0,39	0,03
<b>v [%]</b>	33,3	25,0	30,0	10,0	10,0	12,5	25,0	50,0	73,5	25,0
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,35	0,56	0,42	0,39	1,19	0,42	0,40	0,39	1,80	~0,05
<b>s</b>	0,08	0,12	0,07	0,05	0,08	0,03	0,04	0,05	0,32	
<b>v [%]</b>	22,9	21,4	16,7	12,8	6,7	7,1	10,0	12,8	17,8	
<b>ΣR<sub>2</sub>O</b>	6,87	7,71	10,23	7,69	9,66	10,55	10,44	10,80	4,34	0,02
<b>ΣRO</b>	1,21	1,06	0,77	1,10	1,92	1,11	1,08	1,24	5,02	0,01
<b>R<sub>2</sub>O + RO</b>	8,08	8,77	11,00	8,79	11,58	11,66	11,52	12,04	9,36	0,03
<b>ΣR<sub>2</sub>O : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,85	0,94	1,20	0,82	1,17	1,16	1,11	1,14	0,53	n.b.

Für die chemische Zusammensetzung der Pechsteine, Obsidiane und des Tektits kann festgestellt werden, daß die Zahlenwerte der Konzentration der Oxide mit den Zahlenwerten der mittleren Zu-

sammensetzung von etwa 89 Mol-%  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sowie etwa 10 Mol-% Alkali- und Erdalkalioxiden ( $\text{R}_2\text{O}$  bzw.  $\text{RO}$ ) in [4] in der Regel übereinstimmen. Prinzipiell zeigt die chemische Zusammensetzung aller Proben der natürlichen Gläser dieser Untersuchung eine sehr gute Übereinstimmung mit entsprechenden Literaturangaben. Im Vergleich zu den Analysen des Meißner Pechsteins in [80] wurde beispielsweise die  $\text{SiO}_2$ -Konzentration der Pechsteinprobe PG 1 nur um etwa 2 Ma-% höher ermittelt. Eine weitgehende Übereinstimmung der Ergebnisse der Analysen für die Obsidianprobe OTR und die Proben eines massigen Obsidianstromes in der Türkei [87] wurde ebenfalls festgestellt. Geringe Abweichungen trat nur in der Konzentration der Alkalioxide auf. Heide u.a. [82] geben typische Bereiche der chemischen Zusammensetzung für verschiedene Tektitarten an. Nur die mittlere  $\text{Na}_2\text{O}$ -Konzentration der Tektitprobe TI (Indochinit) liegt außerhalb des in [82] angegebenen Bereiches. Obwohl die chemische Zusammensetzung von Einzelproben signifikant von der mittleren chemischen Zusammensetzung abweichen kann, wurden zur Verbesserung der statistischen Sicherheit zusätzlich vier weitere EDX-Analysen für die Tektitprobe TI durchgeführt. Diese bestätigten die signifikant höhere  $\text{Na}_2\text{O}$ -Konzentration der Probe.

Trotz der weltweiten Fundorte der natürlichen Gläser dieser Untersuchung variiert die mittlere Konzentration der Hauptkomponenten nur in geringem Umfang. Insbesondere für die Pechsteinproben und die Obsidianproben läßt dies auf eine relativ einheitliche chemische Zusammensetzung der Ausgangsschmelzen schließen. Das Minimum der Summe der mittleren Konzentration an  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  aller natürlicher Gläser wurde mit etwa 87 Mol-% für die Obsidianprobe OIC und das Maximum mit etwa 91 Mol-% für die Pechsteinprobe PG 1 ermittelt. Damit beträgt die Spannweite der Zahlenwerte nur 4 Mol-%. Für die Summe der mittleren Konzentrationen an Alkali- und Erdalkalioxiden ( $\text{R}_2\text{O} + \text{RO}$ ) wurden bei der Pechsteinprobe PG 1 minimal etwa 8 Mol-% und bei der Obsidianprobe OAR 3 maximal etwa 12 Mol-% ermittelt. Damit beträgt die Spannweite der Zahlenwerte ebenfalls nur 4 Mol-%. Auch die mittlere chemische Zusammensetzung der Probe des Wüstenglases LDG stimmt prinzipiell mit den Angaben in [78] überein. Bezogen auf die Mittelwerte der Konzentration einzelner Oxide in den natürlichen Gläsern (z.B.  $\text{R}_2\text{O}$ ,  $\text{RO}$  oder  $\text{TiO}_2$ ) treten teilweise relativ hohe empirische Variationskoeffizienten  $v$  auf. Im Vergleich mit den Ergebnissen in [6], [85] oder [87] können diese als typisch für natürliche Gläser angesehen werden.

Die Analysen der untersuchten natürlichen Gläser zeigen Unterschiede in der mittleren Konzentration ausgewählter Komponenten. Im Vergleich zur Konzentration in den Obsidianen ist beispielsweise die Summe der Alkali- und Erdalkalioxide ( $\text{R}_2\text{O} + \text{RO}$ ) der Pechsteine PG 1 und PG 2 niedriger (Tabelle 22). Dies ist auf die geringere Konzentration an Alkalioxid ( $\Sigma\text{R}_2\text{O}$ ) in den Pechsteinen zurückzuführen. Ob die geringere Konzentration an Alkali- und Erdalkalioxiden auf Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung der Ausgangsschmelzen der Pechsteine und der Ob-

sidiane oder auf einer Verarmung an Alkaliionen durch die natürlichen Hydratationsprozesse der Pechsteine beruhen, kann auf der Grundlage der Analysen nicht geklärt werden.

Der Vergleich der chemischen Zusammensetzung des Tektits mit den Obsidianen zeigt, daß Unterschiede in der Konzentration an Alkali- sowie Erdalkalioxiden und dem Oxid  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  bestehen (Tabelle 22). Für die Tektitprobe TI (Indochinit) ist eine Verarmung an Alkalioxid ( $\Sigma\text{R}_2\text{O}$ ) sowie eine höhere Konzentration an Erdalkalioxid ( $\Sigma\text{RO}$ ) festzustellen. Die Summe der Alkali- und Erdalkalioxide ( $\text{R}_2\text{O} + \text{RO}$ ) liegt dagegen in der Nähe der Zahlenwerte der Pechsteine. Im Tektit TI beträgt die Konzentration an  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  mit 1,90 Mol-% etwa das Vierfache bis Fünffache im Vergleich zu den Obsidianen und Pechsteinen. Die Ursachen für die auch bei anderen Tektitarten im Vergleich mit Obsidianen festgestellten Unterschiede in den Konzentrationen an Alkali- oder Erdalkalioxiden sind noch nicht vollständig geklärt. Eine mögliche Ursache wären wieder Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung der Ausgangsschmelzen für die Tektite und Obsidiane. Das von Heide u.a. in [88] aufgestellte Temperatur-Bildungszeit-Schema läßt für die Genese der Tektite und Obsidiane extrem unterschiedliche Bedingungen erkennen. Bei Annahme der Gültigkeit der Impacthypothese für die Tektite ist das Ausgangsmaterial in Bruchteilen von Sekunden auf Temperaturen von etwa  $2000^\circ\text{C}$  erhitzt worden. Die Abkühlung erfolgte danach im Sekundenbereich. Im Gegensatz dazu entstanden die Obsidiane bei Temperaturen um  $1400^\circ\text{C}$  und relativ hohem Druck. Im Vergleich zu den Tektiten erfolgte die Abkühlung langsam. Wird eine ähnliche chemische Zusammensetzung der Ausgangsschmelzen angenommen, können die extrem unterschiedlichen Bedingungen der Genese der Tektite und Obsidiane zu Unterschieden in der Konzentration der Alkalioxide führen. Hohe Temperaturen, wie bei der Genese der Tektite, fördern die selektive Verdampfung von chemischen Einzelkomponenten aus der Schmelze. Dies betrifft besonders die Alkalioxide und wird auch bei der Erschmelzung von technischen Gläsern beobachtet. Die relativ niedrige Temperatur der Genese der Obsidiane in Verbindung mit einem relativ hohen Druck wirkt dagegen einer selektiven Verdampfung von chemischen Einzelkomponenten entgegen.

Um die Signifikanz von Unterschieden zwischen den Mittelwerten der Konzentration ausgewählter Komponenten ansatzweise abschätzen zu können, ist beispielsweise die Methode nach Dengel [89] geeignet. Ausgehend von Ergebnissen der Werkstoffprüfung stellte Dengel [89] fest, daß beim Vergleich zweier Mittelwerte und deren Vertrauensgrenzen ein kennzeichnender Unterschied zwischen den Mittelwerten dann besteht, wenn keine Überschneidung der Vertrauensbereiche auftritt. Die Zahlenwerte der Vertrauensgrenzen (Irrtumswahrscheinlichkeit  $\alpha = 5\%$ ) für die Stichprobenprüfungen zur Vickers-Härte und den reduzierten Elastizitätsmoduln der metallischen Härtevergleichsplatte und den Modellgläsern zeigte, daß die obere und untere Vertrauensgrenze immer kleiner im Vergleich zur empirischen Streuung um die Mittelwerte war. Vereinfachend kann deshalb angenommen werden, daß auch dann ein signifikanter Unterschied zwischen den Mittelwerten besteht,

wenn keine Überschneidung der empirischen Streubereiche festgestellt wird (Abschnitte 2.4.1 oder 2.4.2). Ist eine präzisere Bewertung notwendig, kann beispielsweise ein Test auf der Basis der t-Verteilung genutzt werden.

Die Anwendung der vereinfachten Methode zeigte beispielsweise für den Vergleich der mittleren Konzentration an  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  der Proben TI und OIC, daß ein signifikanter Unterschied zwischen dem Mittelwert des Tektits mit etwa 1,8 Mol-% und dem Mittelwert der Obsidianprobe OIC mit etwa 1,2 Mol-% besteht. Zwischen den Streubereichen der Mittelwerte konnte keine Überschneidung festgestellt werden. Eine Überschneidung der Streubereiche um die Mittelwerte der Oxide  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sowie der Oxide der Alkali- und Erdalkalien konnte dagegen für die Obsidianproben OAR 1 und OAR 2 beobachtet werden. Mit großer Wahrscheinlichkeit besteht damit kein signifikanter Unterschied zwischen den Mittelwerten. Die chemische Zusammensetzung der Proben OAR 1 und OAR 2 kann unter diesen Bedingungen als gleich angesehen werden (Tabelle 22). Beide Obsidiane entstammen der selben Lokalität (Tabelle 20). Zwischen der Dichte der Proben OAR 1 und OAR 2 wurde jedoch eine Differenz von  $0,03 \text{ g cm}^{-3}$  festgestellt (Tabelle 21). Nach Scholze [71] wird bei Kieselglas eine Dichtedifferenz von nur  $0,02 \text{ g cm}^{-3}$  auf eine unterschiedliche thermische Vorgeschichte zurückgeführt. Auch bei den Obsidianen OAR 1 und OAR 2 kann deshalb auf Unterschiede im Kühlzustand geschlossen werden. Der geringere Zahlenwert der Dichte der Probe OAR 1 von  $2,33 \text{ g cm}^{-3}$  deutet dabei auf eine höhere Abkühlrate im Vergleich zur Probe OAR 2 mit einem Zahlenwert von  $2,36 \text{ g cm}^{-3}$  hin. Durch höhere Abkühlraten wird bei Gläsern gleicher Zusammensetzung eine offenere Struktur eingefroren. Dies führt zu einem geringeren Zahlenwert der Dichte. Das unterschiedliche Abkühlraten als Ursache von Dichteunterschieden bei Obsidianen einer Lokalität auftreten können, wird auch in [90] diskutiert. Dichtedifferenzen von nur  $0,015 \text{ g cm}^{-3}$  zwischen verschiedenen Proben einer Lokalität werden als signifikantes Kriterium für Unterschiede im Kühlzustand angesehen.

#### **4.4.3 Berechnung mechanischer Kennwerte aus der chemischen Zusammensetzung mittels der modifizierten Gleichungen des MMY-Modells**

Mittels der modifizierten Gleichungen des MMY-Modells (Gleichungen 25, 26 und 29) wurden der Elastizitätsmodul  $E_R$ , die Poisson-Zahl  $\nu_R$ , der reduzierte Elastizitätsmodul  $E_R = E_R/(1-\nu_R^2)$  sowie die Vickers-Härte  $HV_R$  der natürlichen Gläser erstmalig berechnet. Die Tabelle 23 zeigt die Ergebnisse. Dazu wurden die mittlere Dichte (Tabelle 21), die mittlere chemischen Zusammensetzung (Tabelle 22) sowie die Einzelparameter des MMY-Modells (Anhang D) verwendet. In Tabelle 23 ist erkennbar, daß keine wesentlichen Abweichungen zwischen den Zahlenwerten der Parameter

Gesamtpackungsdichte  $V_{t,G}$  bzw. der Gesamtbindungsenergie  $e_{v,G}$  des MMY-Modells für die Pechsteine, Obsidiane und die Tektitprobe bestehen. Dies ist auf die relativ geringen Unterschiede in den Hauptkomponenten der chemischen Zusammensetzung zurückzuführen (Tabelle 22).

Tabelle 23. Ergebnisse der Berechnungen mittels der modifizierten Gleichungen des MMY-Modells

Probe	$1/V_{M,G}$ [mol cm <sup>-3</sup> ]	$V_{t,G}$ [-]	$e_{v,G}$ [GPa]	$V_{t,G} \cdot e_{v,G}$ [GPa]	$E_R$ [GPa]	$f_{Si}$ [-]	$v_R$ [-]	$E_{redR}$ [GPa]	$HV_R$ [GPa]
<b>PG 1</b>	0,0359	0,524	6,8299	3,579	78,0	0,8349	0,20	81,3	7,4
<b>PG 2</b>	0,0351	0,520	6,7966	3,531	76,9	0,8235	0,20	80,1	7,3
<b>OAG</b>	0,0357	0,525	6,7623	3,550	77,3	0,7998	0,20	80,5	7,3
<b>OTR</b>	0,0357	0,526	6,8999	3,629	79,1	0,8140	0,20	82,4	7,5
<b>OIC</b>	0,0363	0,525	6,8071	3,574	77,9	0,7881	0,21	81,5	7,4
<b>OAR 1</b>	0,0358	0,522	6,8087	3,554	77,4	0,7880	0,21	81,0	7,4
<b>OAR 2</b>	0,0361	0,528	6,8383	3,611	78,7	0,7854	0,21	82,3	7,4
<b>OAR 3</b>	0,0361	0,527	6,8382	3,604	78,6	0,7795	0,21	82,2	7,4
<b>TI</b>	0,0365	0,527	7,0169	3,698	80,7	0,8018	0,20	84,1	7,7
<b>LDG</b>	0,0362	0,507	6,5269	3,309	71,7	0,9949	0,17	73,8	6,9

Die Zahlenwerte der berechneten Gesamtpackungsdichte der natürlichen Gläser sind überwiegend niedriger im Vergleich zu den Zahlenwerten der Modellgläser mit abweichender chemischer Zusammensetzung (Tabelle 10). Die Gesamtpackungsdichte der Modellgläser liegt in einem Bereich von 0,515 (Modellglas SL) bis 0,648 (Modellglas LaK). Der Bereich der natürlichen Gläser wird vom Wüstenglas LDG mit 0,507 sowie dem Obsidian OAR 2 mit 0,528 begrenzt. Die Zahlenwerte der berechneten Gesamtbindungsenergie der natürlichen Gläser sind dagegen höher im Vergleich zu den Zahlenwerten der Modellgläser (Tabelle 10). Die Gesamtbindungsenergie der natürlichen Gläser liegt in einem Bereich von 6,5269 GPa (Wüstenglas LDG) bis 7,0169 GPa (Tektit TI). Der Bereich der Modellgläser wird vom Modellglas SF mit 4,4084 GPa sowie dem Modellglas PSK mit 6,1847 GPa begrenzt. Die höheren Zahlenwerte der Gesamtbindungsenergie der natürlichen Gläser sind auf den hohen molaren Anteil am Netzbildner  $SiO_2$  (Parameter  $f_{Si}$ , Tabelle 23) sowie auf den hohen molaren Anteil des Oxides  $Al_2O_3$  in den Pechsteinen, Obsidianen und dem Tektit (Anhang C) zurückzuführen. Das Oxid  $Al_2O_3$  besitzt für die Koordinationszahl  $KZ = 4$  (Tetraeder) mit einem Zahlenwert von 13,400 GPa die höchste Einzelbindungsenergie  $e_v$  aller Oxide (Anhang D). Für alle natürlichen Gläser dieser Untersuchung gilt, daß die Parameter des MMY-Modells, deren Produkte sowie die molaren Anteile  $f_{Si}$  des Netzbildners  $SiO_2$  sicher innerhalb der Gültigkeitsbereiche (Tabelle 16 und 19) der modifizierten Gleichungen für die elastischen Kennwerte (Gleichungen 25 und 26) sowie für die Vickers-Härte (Gleichung 29) liegen.

Wegen der geringen Variationsbreite der chemischen Zusammensetzung der Pechsteine, Obsidiane und des Tektits sowie den daraus resultierenden geringen Unterschieden in den Zahlenwerten der Parameter des MMY-Modells, treten auch nur geringe Unterschiede zwischen den Zahlenwerten



der berechneten mechanischen Kennwerte auf. Beispielsweise beträgt die Spannweite der berechneten reduzierten Elastizitätsmoduln  $E_{\text{redR}}$  der Pechsteine, Obsidiane und des Tektits nur etwa 4 GPa. Für die Probe TI wurde dabei mit einem Zahlenwert von 84,1 GPa das Maximum ermittelt. Ursache für den hohen Zahlenwert des reduzierten Elastizitätsmoduls der Probe TI ist der berechnete Zahlenwert von 80,7 GPa für den Elastizitätsmodul  $E_R$ . Nach [71] wird bei Gläsern der Elastizitätsmodul immer dann hohe Zahlenwerte annehmen, wenn die Konzentration an Alkalioxid ( $R_2O$ ) relativ gering ist und neben dem Oxid  $Al_2O_3$  zusätzlich Erdalkalioxide, wie CaO und MgO, vorhanden sind. Dies korreliert mit dem Ergebnis der chemischen Analyse für die Tektitprobe TI (Tabelle 22). Im Vergleich zu den Pechsteinen und Obsidianen wurde bei einer durchschnittlichen  $Al_2O_3$ -Konzentration, ein Minimum an Alkalioxiden mit etwa 4 Mol-% ( $\Sigma R_2O$  Pechsteine und Obsidiane etwa 7 bis 11 Mol-%) bei einem gleichzeitigen Maximum von 5 Mol-% für die Konzentration an Erdalkalioxiden ( $\Sigma RO$  Pechsteine und Obsidiane etwa 1 Mol-%) ermittelt. Wegen der direkten Proportionalität zwischen dem Parameter Gesamtbindungsenergie und der Vickers-Härte (Gleichung 29) ist auch die Spannweite der Zahlenwerte der berechneten Vickers-Härte  $HV_R$  für die Pechsteine, Obsidiane und dem Tektit mit 0,4 GPa nur gering. Das Maximum der berechneten Vickers-Härte  $HV_R$  wurde mit 7,7 GPa für die Probe TI berechnet. Dies korreliert mit dem Maximum des Zahlenwertes der Gesamtbindungsenergie  $e_{v,G}$  von 7,0169 GPa aller natürlicher Gläser. Als Voraussetzung für hohe Zahlenwerte der Härte gelten nach [71] bei der chemischen Zusammensetzung wieder die Regeln, welche auch zu hohen Elastizitätsmoduln führen.

Im Gegensatz zu den Pechsteinen, Obsidianen und dem Tektit kann das Wüstenglas LDG als Einkomponentenglas angesehen werden. Mit dem Modellglas SL vergleichbar ist der molare Anteil des Netzwerkbildners  $SiO_2$ . Dieser wurde für das Wüstenglas LDG mit größer 0,99 ermittelt (Modellglas SL,  $f_{Si} = 1,00$ ). Daraus resultieren verschiedene Besonderheiten. Die Zahlenwerte der Parameter des MMY-Modells sind immer niedriger im Vergleich zu den Pechsteinen, Obsidianen und dem Tektit (Tabelle 23). Dies führt auch zu relativ niedrigen Zahlenwerten für die berechneten mechanischen Kennwerte (Tabelle 23). Dabei korreliert jedoch beispielsweise das Minimum der berechneten Vickers-Härte von 6,9 GPa auch mit dem Minimum der Gesamtbindungsenergie  $e_{v,G}$  von 6,5269 GPa. Prinzipiell liegen die Zahlenwerte der Parameter des MMY-Modells beim Wüstenglas LDG in der Größenordnung der Zahlenwerte des Modellglases SL (Tabelle 10).

#### 4.4.4 Klassische Vickers-Härte und reduzierter Elastizitätsmodul

Die experimentelle Vickers-Härte  $HV$  0,3 sowie der experimentelle reduzierte Elastizitätsmodul wurden entsprechend Abschnitt 4.3.1 ermittelt. Die Tabelle 24 zeigt die Prüfergebnisse als Mittel-

werte ( $n$  = Anzahl Einzelprüfungen), die empirischen Variationskoeffizienten  $v$  sowie die prozentualen Fehler  $f\%$ . Dabei wurde für die Berechnung der prozentualen Fehler angenommen, daß die auf der Grundlage der chemischen Zusammensetzung vorausberechneten Kennwerte des MMY-Modells (Tabelle 23) charakteristisch für die jeweilige Probe sind (Sollwerte). Weiterhin wurden die mittleren prozentualen Fehler  $\varepsilon\%$  (Gleichung 16) über die Prüfergebnisse aller natürlicher Gläser angegeben.

Tabelle 24. Mechanische Kennwerte und prozentuale Fehler der natürlichen Gläser

<b>Probe</b>	<b>n</b>	<b>d<sub>K</sub> [mm]</b>	<b>HV 0,3 [GPa]</b>	<b>f% [%] Prüfung - Modell</b>	<b><math>\Delta f</math> [Hz]</b>	<b>E<sub>red</sub> [GPa] (UCI-Verfahren)</b>	<b>f% [%] Prüfung - Modell</b>
<b>PG 1</b>	30	0,0329	5,2	-29,7	114	67,5	-17,0
<b>v [%]</b>		6,1	12,7		8,8	8,6	
<b>PG 2</b>	25	0,0310	6,0	-17,8	111	71,1	-11,2
<b>v [%]</b>		12,9	22,5		9,2	14,3	
<b>OAG</b>	31	0,0295	6,4	-12,3	106	70,5	-12,4
<b>v [%]</b>		3,4	4,5		1,5	2,5	
<b>OTR</b>	20	0,0293	6,5	-13,3	105	70,2	-14,8
<b>v [%]</b>		3,4	4,3		2,0	3,2	
<b>OIC</b>	30	0,0299	6,2	-16,2	109	70,9	-14,0
<b>v [%]</b>		1,7	3,2		0,9	2,1	
<b>OAR 1</b>	30	0,0304	6,0	-18,9	105	67,4	-16,8
<b>v [%]</b>		3,0	5,6		1,6	2,9	
<b>OAR 2</b>	33	0,0293	6,5	-12,2	105	70,1	-14,8
<b>v [%]</b>		2,0	4,3		1,5	2,5	
<b>OAR 3</b>	29	0,0294	6,4	-13,5	106	70,5	-14,2
<b>v [%]</b>		3,4	6,5		1,0	3,4	
<b>TI</b>	28	0,0293	6,5	-15,6	113	75,5	-10,2
<b>v [%]</b>		1,7	3,7		2,3	2,2	
<b>LDG</b>	26	0,0301	6,1	-11,6	92	59,2	-19,8
<b>v [%]</b>		3,3	7,0		3,3	5,5	
<b><math>\varepsilon\%</math> [%]</b>				<b>16,1</b>			<b>14,5</b>

Im Gegensatz zu den Modellgläsern (Abbildungen 8 und 9, Abschnitt 2.4.2) konnten nach der Beanspruchung mit dem Vickers-Eindringkörper der UCI-Sonde (Prüfkraft 3,0 N) an den bleibenden Eindrücken der natürlichen Gläser keine makroskopisch sichtbaren Risse festgestellt werden. Die graphische Darstellung der Prüfergebnisse erfolgte in der Abbildung 23 für die Vickers-Härte und in der Abbildung 24 für den reduzierten Elastizitätsmodul (jeweils Mittelwert und Standardabweichung). Weiterhin wurde in diesen Abbildungen die berechnete Vickers-Härte  $HV_R$  und der berechnete reduzierte Elastizitätsmodul  $E_{redR}$  der natürlichen Gläser dargestellt (Tabelle 23). Die obere und untere Vertrauensgrenze von jeweils 5 % der berechneten mechanischen Kennwerte in den Abbildungen 23 und 24, wurde aus den Ergebnissen der Regressionsanalyse abgeleitet (Abschnitt 3.3.1 und 3.3.2).

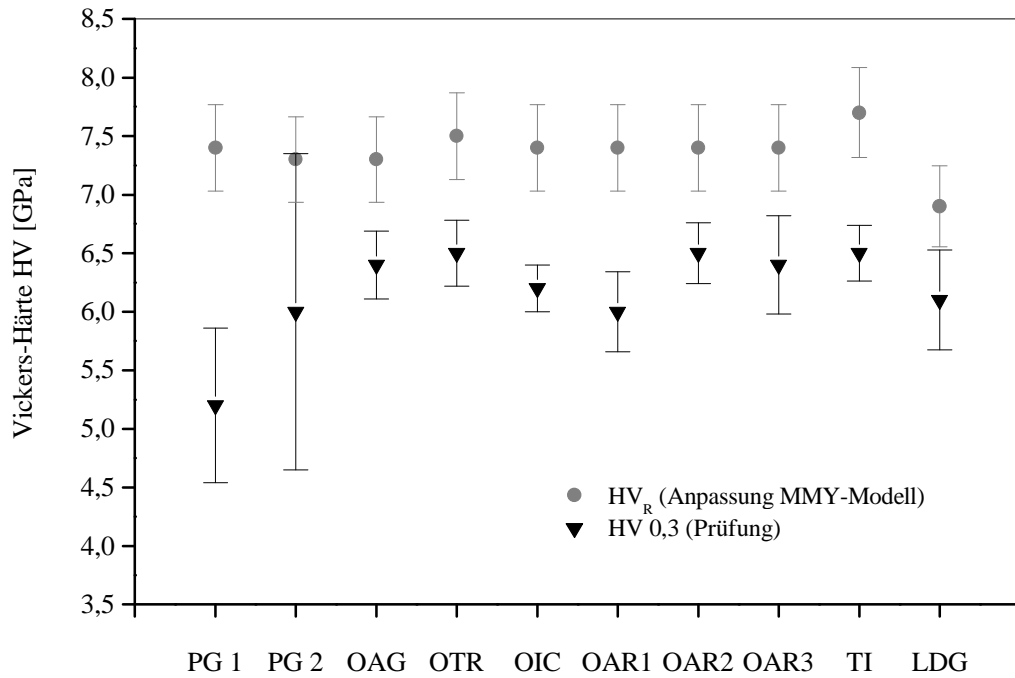


Abbildung 23. Experimentelle Vickers-Härte und Vickers-Härte der Modellrechnung

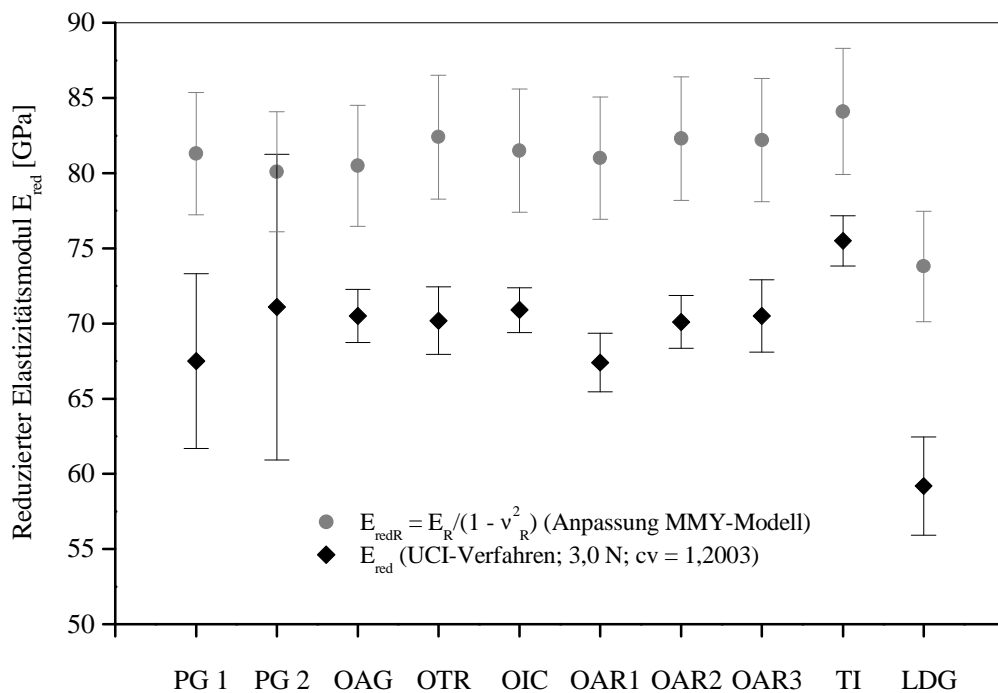


Abbildung 24. Reduzierter Elastizitätsmodul (UCI-Verfahren) und Kennwerte der Modellrechnung

Das Minimum der experimentellen Vickers-Härte  $HV_{0,3}$  wurde mit 5,2 GPa für die Pechsteinprobe PG 1 und das Maximum mit 6,5 GPa für die Obsidianproben OTR bzw. OAR 2 sowie die

Tektitprobe TI ermittelt. Die Zahlenwerte der anderen natürlichen Gläser liegen zwischen dem Minimum und dem Maximum. Der Zahlenwert der Vickers-Härte HV 0,3 der Pechsteinprobe PG 1 ist niedriger im Vergleich zum Zahlenwert der Pechsteinprobe PG 2 mit 6,0 GPa. In der Gruppe der Obsidiane wurde das Minimum der Vickers-Härte HV 0,3 mit 6,0 GPa für die Probe OAR 1 ermittelt. Das Maximum wird wieder durch den Zahlenwert der Obsidianproben OTR und OAR 2 repräsentiert. Prinzipiell liegen die Zahlenwerte der Vickers-Härte HV 0,3 des Pechsteines PG 2 sowie der Obsidiane im Bereich der Zahlenwerte der Modellgläser K (Alkali-Erdalkali-Silicatglas) sowie SK, BK und PSK (Borosilicatgläser) von 5,9 GPa bis 6,5 GPa (Tabelle 5). Die Vickers-Härte HV 0,3 des Wüstenglases LDG liegt mit 6,1 GPa im Bereich der Zahlenwerte der Obsidiane. Im Vergleich mit dem Zahlenwert des Modellglases SL (Kieselglas) von 7,2 GPa ist dieser relativ niedrig (Tabelle 5). Wegen der vergleichbaren molaren Anteile am Netzbildner  $\text{SiO}_2$  des Modellglases SL sowie des Wüstenglases LDG, wäre eine weitgehende Übereinstimmung der Zahlenwerte für die experimentelle Vickers-Härte HV 0,3 zu erwarten gewesen.

Die experimentellen Kennwerte der natürlichen Gläser wurden aus Stichprobenprüfungen unter Wiederholbedingungen ermittelt. In Abhängigkeit von der Probengröße variiert die Anzahl der Einzelprüfungen (Tabelle 24). Um die Streuung dieser Einzelprüfungen vergleichen zu können, ist der empirische Variationskoeffizient  $v$  in Prozent besonders geeignet. Die empirischen Variationskoeffizienten für die experimentelle Vickers-Härte HV 0,3 der Obsidiane sowie des Tektits TI liegen in einem Bereich zwischen etwa 4 % bis etwa 6 %. Unter denselben Prüfbedingungen treten dagegen bei den Pechsteinproben PG 1 und PG 2 empirische Variationskoeffizienten von etwa 13 % bzw. etwa 22 % auf (Tabelle 24). Auch die in der Abbildung 23 dargestellte empirische Standardabweichung zeigt diese Unterschiede deutlich. Der Zahlenwert des empirischen Variationskoeffizienten des Wüstenglases LDG von 7 % liegt in der Nähe der Zahlenwerte der Obsidiane und des Tektits TI.

Das Minimum der experimentellen reduzierten Elastizitätsmoduln  $E_{\text{red}}$  (UCI-Verfahren; 3,0 N;  $\text{cv}=1,2003$ ) wurde mit 59,2 GPa für das Wüstenglas LDG und das Maximum mit 75,5 GPa für den Tektit TI ermittelt. Die Zahlenwerte der anderen natürlichen Gläser liegen zwischen dem Minimum und dem Maximum. Der Zahlenwert des reduzierten Elastizitätsmoduls der Pechsteinprobe PG 1 ist mit 67,5 GPa niedriger im Vergleich zum Zahlenwert der Pechsteinprobe PG 2 mit 71,1 GPa. Dies entspricht auch den Ergebnissen der Vickers-Härteprüfung. In der Gruppe der Obsidiane wurde das Minimum der reduzierten Elastizitätsmoduln mit 67,4 GPa für die Probe OAR 1 und das Maximum mit 70,9 GPa für die Probe OIC ermittelt. Prinzipiell sind die Zahlenwerte der experimentellen reduzierten Elastizitätsmoduln  $E_{\text{red}}$  der Pechsteine, Obsidiane und des Tektits TI mit den Zahlenwerten der Modellgläser ZK mit 70,0 GPa (Borosilicatglas) bzw. K (Alkali-Erdalkali-Silicatglas) mit 75,0 GPa vergleichbar (Tabelle 5). Zum Zahlenwert des experimentellen reduzierten Elastizitäts-

moduls des Modellglases SL (Kieselglas) von 73,0 GPa ist der Zahlenwert des Wüstenglases LDG mit 59,2 GPa extrem niedrig. Wegen der vergleichbaren molaren Anteile am Netzbildner  $\text{SiO}_2$ , wäre wieder eine weitgehende Übereinstimmung der Zahlenwerte der elastischen Kennwerte zu erwarten gewesen.

Die empirischen Variationskoeffizienten  $v$  der Obsidiane sowie des Tektits TI liegen in einem Bereich zwischen etwa 2 % bis etwa 3 %. Unter denselben Prüfbedingungen treten dagegen bei den Pechsteinproben PG 1 und PG 2 empirische Variationskoeffizienten von etwa 9 % bzw. etwa 14 % auf (Tabelle 24). Dies korreliert mit den Ergebnissen der Vickers-Härteprüfung. Auch die in der Abbildung 24 dargestellte empirische Standardabweichung zeigt diese Unterschiede wieder deutlich. Der Zahlenwert des empirischen Variationskoeffizienten des Wüstenglases LDG von 5 % liegt in der Nähe der Zahlenwerte der Obsidiane und des Tektits TI.

Für die Bewertung der experimentellen mechanischen Kennwerte der natürlichen Gläser wurde angenommen, daß die mechanischen Kennwerte der Modellrechnung charakteristisch für diese Gläser sind (Tabelle 23). Der Vergleich zwischen den experimentellen und berechneten Vickers-Härten bzw. den experimentellen und berechneten reduzierten Elastizitätsmoduln (Abbildungen 23 und 24) zeigt, daß eine Überschätzung der experimentellen mechanischen Kennwerte durch die Modellrechnung auftritt. Die prozentualen Fehler sind deshalb einheitlich mit negativem Vorzeichen behaftet (Tabelle 24). Unterschiede bestehen jedoch zwischen den Zahlenwerten. Dies gilt für alle natürlichen Gläser. Extremwerte der Abweichungen zwischen Experiment und Modell wurden beispielsweise bei den Pechsteinproben PG 1 und PG 2 festgestellt. Für die Vickers-Härte beträgt der prozentuale Fehler der Pechsteinprobe PG 1 etwa -30 %. Der Zahlenwert von etwa -18 % für die Pechsteinprobe PG 1 ist ebenfalls relativ hoch (Tabelle 24). Innerhalb der Gruppe der Obsidiane ist weiterhin die Probe OAR 1 mit einem Zahlenwert des prozentualen Fehlers von etwa -19 % auffällig (Tabelle 24). Beim reduzierten Elastizitätsmodul tritt der Extremwert der Abweichungen zwischen Experiment und Modell beim Wüstenglas LDG auf. Der Zahlenwert des prozentualen Fehlers beträgt etwa -20 % (Tabelle 24). Ebenfalls hoch ist mit -17 % der Zahlenwert der Pechsteinprobe PG 2. Vergleichbar mit der Vickers-Härte, fällt innerhalb der Gruppe der Obsidiane mit einem Zahlenwert von etwa -17 % wieder die Probe OAR 1 auf. Das Problem der Abweichungen zwischen Experiment und Modell wird auch beim Zahlenwert des mittleren prozentualen Fehlers  $\epsilon_{\%}$  für alle natürlichen Gläser deutlich. Dieser beträgt für die Vickers-Härte etwa 16 % und liegt damit deutlich über dem Zahlenwert von 3,5 % für die Modellgläser (Abschnitt 3.3.2). Auch der Zahlenwert des mittleren prozentualen Fehlers von etwa 14 % für die reduzierten Elastizitätsmoduln liegt wieder deutlich über dem Zahlenwert von etwa 3 % für die Modellgläser (Tabelle 17).

Die Abweichungen zwischen den mittels der modifizierten Gleichungen des MMY-Modells (Gleichungen 25, 26 und 29) berechneten Kennwerten und den experimentellen Kennwerten der natür-

lichen Gläser sind damit größer, als aus den Ergebnissen der Regressionsanalyse bei den Modellgläsern zu erwarten wäre (Abschnitte 3.3.1 und 3.3.2). Beispielsweise zeigt dies der direkte Vergleich des Wüstenglases LDG und des Modellglases SL für den reduzierten Elastizitätsmodul deutlich. Die chemische Zusammensetzung ( $\text{SiO}_2$  größer 99 Mol-%), die Zahlenwerte der Parameter des MMY-Modells ( $\Delta V_{t,G} = 0,008$ ,  $\Delta e_{v,G} = 0,0239$  GPa) sowie die berechneten elastischen Kennwerte aus den modifizierten Gleichungen ( $\Delta E_{\text{redR}} = 1,0$  GPa) stimmen weitgehend überein. Im Gegensatz dazu beträgt beim Wüstenglas LDG der Zahlenwert des prozentualen Fehlers -20 % und nur -1,5 % beim Modellglas SL (Prüfung - Modell). Der experimentelle reduzierte Elastizitätsmodul wurde für beide Gläser unter denselben Bedingungen ermittelt. Zur Klärung der Ursachen der extremen Abweichungen zwischen Modell und Experiment bei den natürlichen Gläsern müssen im ersten Schritt die Gültigkeit sowie der Vertrauensbereich der modifizierten Gleichungen oder Effekte durch die verwendeten Prüfverfahren bewertet werden. Ausgehend von den berechneten Parametern des MMY-Modells der natürlichen Gläser ( $V_{t,G}$ ,  $e_{v,G}$  und  $f_{\text{Si}}$ ) konnte bereits nachgewiesen werden, daß diese sicher innerhalb der Gültigkeitsbereiche für die modifizierten Gleichungen liegen (Abschnitt 4.4.3). Für die Regressionsgleichungen wurde unter Annahme einer Irrtumswahrscheinlichkeit  $\alpha$  von 1 % der Vertrauensbereich ermittelt (Abbildungen 20, 21 und 22). Die Vertrauensgrenzen können als symmetrische Fehlergrenzen für das modifizierte MMY-Modell aufgefaßt werden. Dies bedeutet im Extremfall, daß die berechneten Zahlenwerte der Vickers-Härte der natürlichen Gläser um 5 % höher bzw. niedriger liegen können (Abbildung 23). Die Vertrauensgrenzen für den berechneten Elastizitätsmodul und Poisson-Zahl ergeben, daß für die aus diesen Einzelkennwerten berechneten reduzierten Elastizitätsmoduln der natürlichen Gläser ebenfalls eine symmetrische Fehlergrenze von 5 % angenommen werden kann (Abbildung 24). Eine Abschätzung zur Prüfsicherheit der Eindruckverfahren kann aus den Ergebnissen der vergleichenden Experimente für die Modellgläser vorgenommen werden (Abschnitt 2.4.1 und 2.4.2). Bei der klassischen Vickers-Härteprüfung (Prüfkraft 3,0 N) wurde im ungünstigsten Fall ein empirischer Variationskoeffizient  $v$  von etwa 4 % für das Modellglas ZK festgestellt (Tabelle 5). Deshalb kann in erster Näherung eine symmetrische Fehlergrenze von 4 % für die Prüfsicherheit angenommen werden. Als Prüfsicherheit des UCI-Verfahrens (Prüfkraft 3,0 N;  $cv=1,2003$ ) gilt eine symmetrische Fehlergrenze von 5 % (Abschnitt 2.5). Werden die Zahlenwerte der Prüfsicherheit der klassischen Vickers-Härteprüfung und des UCI-Verfahrens als Konstante um die mittleren experimentellen Kennwerte eingetragen ist festzustellen, daß bei keiner Probe der natürlichen Gläser eine Überschneidung zwischen den Fehlergrenzen der experimentellen und berechneten Kennwerte auftritt. Eine Überschneidung zwischen der symmetrischen Fehlergrenze der berechneten mechanischen Kennwerte und der empirischen Streuung  $s$  der experimentellen mechanischen Kennwerte konnte ebenfalls nicht festgestellt werden (Abbildungen 23 und 24). Nur die Pechsteinprobe PG 2 bildet dabei eine

Ausnahme. Entsprechend der vereinfachten Methode nach Dengel [88] zur Signifikanzabschätzung von Unterschieden zwischen den Mittelwerten aus Stichprobenprüfungen (Abschnitt 4.4.2) kann deshalb angenommen werden, daß die Unterschiede zwischen den berechneten und den experimentellen Kennwerten signifikant sind. Dies läßt den Schluß zu, daß nur inhärente Eigenschaften der natürlichen Gläser zu diesen Abweichungen führen können. Für die prozentualen Fehler zwischen Experiment und Modell wurden einheitlich negative Vorzeichen ermittelt. Die Wirkung der inhärenten Eigenschaften der natürlichen Gläser müssen deshalb zu einer Reduzierung der experimentellen Kennwerte führen.

#### **4.4.5 Besondere inhärente Eigenschaften der natürlichen Gläser**

Die besonderen inhärenten Eigenschaften der natürlichen Gläser müssen hauptsächlich zu Veränderungen der Gesamtpackungsdichte oder Gesamtbindungsenergie im Vergleich zu den berechneten Zahlenwerten der Parameter des MMY-Modells führen. Die bei den Modellrechnungen verwendete mittlere chemische Zusammensetzung sowie die experimentelle Dichte der natürlichen Gläser können als Ursache für die Abweichungen zwischen Experiment und Modell ausgeschlossen werden. Unterschiede zwischen den Zahlenwerten der prozentualen Fehler treten zwischen den Pechsteinen und den Obsidianen auf, obwohl beispielsweise deren chemische Zusammensetzung weitestgehend übereinstimmt (Tabelle 22). Deutlich verschieden ist dagegen der Gehalt an Wasser (Abschnitt 4.1). Nach [91] wurde für die Pechsteinprobe PG 1 ein Wassergehalt von 6,8 Ma-% ermittelt. Der Wassergehalt der Pechsteinprobe PG 2 beträgt 2,3 Ma-%. Für den Wassergehalt der Obsidiane gilt dagegen ein Zahlenwert von etwa 0,5 Ma-% als gesichert [87, 92]. Beispielsweise liegt der typische Wassergehalt von technisch erzeugten Massengläsern in einer Größenordnung von etwa 0,03 Ma-% [71, 92]. Bezogen auf die chemische Zusammensetzung entspricht der Wassergehalt bei der Pechsteinprobe PG 1 etwa 20 Mol-% und bei der Pechsteinprobe PG 2 etwa 8 Mol-%. Für die Obsidianproben kann im Mittel etwa 1,5 Mol-% angenommen werden.

Scholze [71] berichtet, daß Wasser prinzipiell zu einer Reduzierung der Zahlenwerte der experimentellen Härte von Gläsern führt. Zusätzlich werden u.a. auch die Zahlenwerte der Viskosität, der Dichte oder des Ausdehnungskoeffizienten beeinflusst. Wird beispielsweise bei einem Alkali-Erdalkali-Silicatglas der Wassergehalt von etwa 0,01 Ma-% auf etwa 0,1 Ma-% erhöht, sinkt die experimentelle Vickers-Härte von 4,8 GPa auf 4,4 GPa. Dies entspricht einer Reduzierung des Zahlenwertes der Vickers-Härte um etwa 8 %. Takata u.a. [93] wiesen ebenfalls die signifikante Abhängigkeit der Zahlenwerte der Härte vom Wassergehalt nach. Dazu wurde die klassische Knoop-Härteprüfung verwendet. Für die untersuchten Zweikomponentengläser mit unterschiedlicher

$\text{Na}_2\text{O}$ -Konzentration wurde ein indirekt proportionaler Zusammenhang festgestellt. Bezogen auf den Kennwert des wasserfreien Ausgangsglases sinkt die experimentelle Knoop-Härte um etwa 10 %, wenn der Wassergehalt auf etwa 1 Ma-% ansteigt. Eine Verdopplung des Wassergehaltes führt zu einem Abfall der experimentellen Knoop-Härte von etwa 15 %. Im Extremfall sinkt, bezogen auf das wasserfreie Ausgangsglas, bei Wassergehalten von etwa 7 Ma-% der Zahlenwert der Knoop-Härte um bis zu 50 %. Der Wassergehalt beeinflusst ebenfalls die Zahlenwerte des Elastizitätsmoduls. In [92] wurde für ein hydratisiertes Glas (Wassergehalt etwa 8 Ma-%) ein Zahlenwert des Elastizitätsmoduls von etwa 57 GPa ermittelt. Dieser Zahlenwert liegt um etwa 16 % niedriger im Vergleich zum Zahlenwert von 68 GPa des wasserfreien Ausgangsglases. Wu [94] führte Torsionsversuche bei Raumtemperatur an Silicatgläsern durch. Dabei wurde festgestellt, daß die Zahlenwerte des experimentellen Elastizitätsmoduls der hydratisierten Gläser (Wassergehalt 6 Ma-% bis 8 Ma-%) signifikant niedriger im Vergleich zu den nichthydratisierten Gläsern lagen. Allerdings fehlen in [94] quantitative Angaben zur festgestellten Reduzierung des Elastizitätsmoduls.

Übereinstimmend wird in allen Veröffentlichungen [71, 92, 93, 94] berichtet, daß als Ursache für die Reduzierung der Zahlenwerte der Härte bzw. des Elastizitätsmoduls eine Verringerung der Bindungsfestigkeit der Glasstruktur durch das Wasser angenommen werden kann. Ein Teil des Wassers wird in Form von OH-Gruppen eingebaut. Bei Kieselglas führt dies zur Bildung freier OH-Gruppen verbunden mit einer Schwächung der strukturellen Bindung [71]. Im Unterschied dazu liegen beispielsweise bei Alkali-Silicat-Gläsern in der Struktur Trennstellensauerstoffe vor. Diese bilden mit den OH-Gruppen sogenannte Wasserstoffbrückenbindungen. Im Vergleich zu Kieselglas ist durch die Festigkeit der Wasserstoffbrückenbindungen, die Schwächung der Struktur weniger stark ausgeprägt. Unterschiede in der Form des Einbaues des Wassers in die Struktur bestehen zwischen Alkali-Silicat-Gläsern und den Pechsteinen [92]. Nur etwa 25 % des Gesamtwassergehaltes der Pechsteine kann beispielsweise in Form von OH-Gruppen in die Struktur eingebaut werden. Dagegen werden 75 % des Gesamtwassergehaltes in Form von  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen in die Hohlräume der Struktur eingelagert. Im Vergleich zur Wirkung der OH-Gruppen reduziert diese Form des Wassereinbaues die Bindungsfestigkeit der Struktur noch stärker. Die signifikanten Unterschiede im Wirkungsgrad der OH-Gruppen und der  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle konnte beispielsweise auch im Zusammenhang mit der Viskosität von Gläsern nachgewiesen werden. Die Viskosität sinkt nur relativ gering, wenn der Einbau des Wassers über OH-Gruppen realisiert wird. Dagegen nimmt die Viskosität extrem ab, wenn der Einbau des Wassers in Form von  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen erfolgt.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß die Abweichungen zwischen den berechneten und experimentellen mechanischen Kennwerten (Vickers-Härte bzw. reduzierter Elastizitätsmodul) der Pechsteine und Obsidiane überwiegend auf deren Wassergehalt zurückgeführt werden können. Bei der Berechnung der Parameter des MMY-Modells kann die Wirkung des Wassergehaltes nicht be-



rücksichtigt werden. Mit steigendem Wassergehalt, nehmen die Abweichungen zwischen Modell und Experiment zu. Dies bestätigen beispielsweise die Zahlenwerte der prozentualen Fehler der Vickers-Härte für die Obsidiane mit etwa -14 % (Mittelwert), des Pechsteines PG 2 mit etwa -18 % bzw. des Pechsteines PG 1 mit etwa -30 % (Wassergehalt etwa 1,5 Mol-%, 8 Mol-% bzw. 20 Mol-%). Weniger eindeutig sind die Zusammenhänge beim reduzierten Elastizitätsmodul (Tabelle 24).

Bei der weiteren Bewertung der Ergebnisse fällt innerhalb der Gruppe der Obsidiane auf, daß zwischen den Proben OAR 1 und OAR 2 des selben Fundortes (Tabelle 20) deutliche Unterschiede in den Zahlenwerten der experimentellen Kennwerte (Tabelle 24, Abbildungen 23 und 24) bestehen. Die berechnete Vickers-Härte ( $\Delta HV_R = 0$ ) sowie der berechnete reduzierte Elastizitätsmodul ( $\Delta E_{redR} = 1,3 \text{ GPa}$ ) stimmen dagegen weitgehend überein (Tabelle 23). Zum Nachweis der Signifikanz der Unterschiede zwischen den Mittelwerten der experimentellen mechanischen Kennwerte wurde deshalb ein Test auf der Basis der t-Verteilung (Irrtumswahrscheinlichkeit  $\alpha = 5 \%$ ) durchgeführt. Nach Feststellung der Gleichheit der empirischen Standardabweichung der beiden Stichproben konnte ermittelt werden, daß im Fall der experimentellen Vickers-Härte die kritische Größe  $t_{\alpha;60}$  mit 2,00 kleiner im Vergleich zur Prüfgröße  $t$  mit 5,67 ist. Damit sind die Unterschiede zwischen den Mittelwerten der Proben OAR 1 und OAR 2 signifikant. Dies gilt auch für die Mittelwerte der experimentellen reduzierten Elastizitätsmoduln ( $t_{\alpha;60} = 2,00 < t = 6,28$ ). Die signifikanten Unterschiede zwischen den Zahlenwerten der experimentellen mechanischen Kennwerte bestätigen die Richtigkeit der Annahme, daß Unterschiede im Kühlzustand der Proben der Obsidiane OAR 1 und OAR 2 bestehen (Abschnitt 4.4.2). Die im Vergleich zur Probe OAR 2 geringeren Zahlenwerte der experimentellen mechanischen Kennwerte sowie der experimentellen Dichte der Probe OAR 1 läßt auf eine höhere Abkühlrate schließen. Das damit verbundene Einfrieren einer offeneren Struktur führt zu einer Reduzierung der experimentellen Kennwerte.

Auch die Tektitprobe TI zeigt Abweichungen zwischen Modell und Experiment (Tabelle 24). Die Modellrechnung läßt deutlich höhere Zahlenwerte der mechanische Kennwerte erwarten, als experimentell ermittelt wurden (Abbildungen 23 und 24). Im Gegensatz zu den Pechsteinen und Obsidianen sind die Tektite arm an Wasser. Für Tektite des asiatisch-australischen Streufeldes werden Wassergehalte von 0,004 Ma-% bis 0,030 Ma-% angegeben [82]. Bezogen auf die chemische Zusammensetzung der Tektitprobe TI (Indochinit) bedeutet dies, daß im Maximum etwa 0,1 Mol-% Wasser angenommen werden müssen. Obwohl nach [71] auch bei diesen Wassergehalten Einflüsse auf die experimentellen Kennwerte nicht ausgeschlossen werden können, sollten die Zahlenwerte der prozentualen Fehler für die Tektitprobe TI deutlich geringer im Vergleich zu den Zahlenwerten der Obsidiane mit etwa 1,5 Mol-%  $H_2O$  sein. Dies steht im Gegensatz zu den Ergebnissen dieser Untersuchung.

Heide u.a. [82] stellten fest, daß in der Literatur widersprüchliche Aussagen zur Koordination der  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen (Zwischenion) in der Struktur der Tektite existieren. Für die Tektite wurde ermittelt, daß der Einbau der  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen ausschließlich durch die Bildung von  $[\text{AlO}_4]$ -Tetraedern erfolgt. Basis dafür waren die Ergebnisse vergleichender Experimente an verschiedenen Tektitarten und Mineralien, in denen die  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen in unterschiedlicher Koordination vorliegen. Beispielsweise stellte Appen [95] für Alumosilicatgläser fest, daß nur ein Teil der  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen durch die Bildung von  $[\text{AlO}_4]$ -Tetraeder in die Struktur integriert werden kann, wenn in diesen Gläsern geringe Konzentrationen an Alkali- oder Erdalkalioxiden vorhanden sind. Wird weiterhin noch  $\text{MgO}$  eingeführt, behindern die  $\text{Mg}^{2+}$ -Ionen die Bildung der  $[\text{AlO}_4]$ -Tetraeder zusätzlich. Der Einbau des überwiegenden Teiles der  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen in die Struktur erfolgt dann durch die Bildung von  $[\text{AlO}_6]$ -Oktaedern. Die Tektitprobe TI enthält neben Alkali- und Erdalkalioxiden ( $\text{R}_2\text{O} + \text{RO}$  etwa 9 Mol-%) weiterhin auch etwa 3 Mol-%  $\text{MgO}$  (Tabelle 22). Dies läßt das gleichzeitige Vorliegen von  $[\text{AlO}_6]$ -Oktaedern und  $[\text{AlO}_4]$ -Tetraedern in der Struktur der Tektitprobe TI erwarten. Gestützt wird diese Annahme durch in [82] dargestellte Ergebnisse, wonach der Einbau der  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen durch die überwiegende Bildung von  $[\text{AlO}_6]$ -Oktaedern, bei gleichzeitigem Vorliegen von  $[\text{AlO}_4]$ -Tetraedern, für Tektite nachgewiesen wurde. Wird in ein Kieselglas (100 Mol-% Netzbildner  $\text{SiO}_2$ ) das Oxid  $\text{Al}_2\text{O}_3$  eingeführt, ist wegen fehlender leicht polarisierbarer Trennstellensauerstoffe nur die Bildung von  $[\text{AlO}_6]$ -Oktaedern möglich [71]. Zur ladungsmäßigen Abschirmung der  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen werden sechs Sauerstoffionen benötigt. Die  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen wirken dann als Netzbildner und schwächen die Bindungsfestigkeit der Struktur. In einem Alkali-Erdalkali-Silicatglas liegen dagegen locker gebundene und leicht polarisierbare Trennstellensauerstoffe vor. Für den Wertigkeitsausgleich der  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen genügen in diesem Fall vier Sauerstoffionen zur Bildung von  $[\text{AlO}_4]$ -Tetraedern. Die  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen treten an die Stelle von  $\text{Si}^{4+}$ -Ionen und wirken als Netzbildner. Die damit verbundene höhere Bindungsfestigkeit führt zu einer Verfestigung der Struktur. Ist beispielsweise der Quotient aus den molaren Anteilen  $\Sigma \text{R}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 \geq 1$  kann von der ausschließlichen Bildung strukturverfestigender  $[\text{AlO}_4]$ -Tetraeder ausgegangen werden [71]. Die Anwendung dieser Regel auf die Tektitprobe TI zeigt, daß der Zahlenwert des Quotienten 0,53 beträgt (Tabelle 22). Auf ein Mol Alkalioxid  $\text{R}_2\text{O}$  kommen etwa zwei Mol  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Wegen der zu geringen Anzahl von Trennstellensauerstoffen kann deshalb eine ausschließliche Bildung von  $[\text{AlO}_4]$ -Tetraedern nicht erwartet werden. Der überwiegende Teil der  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen muß durch die Bildung von  $[\text{AlO}_6]$ -Oktaedern in die Struktur integriert werden. Ausgehend vom Quotienten  $\Sigma \text{R}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3$  ist auch für die Pechsteinproben PG 1 und PG 2 ( $\Sigma \text{R}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 0,85$  bzw. 0,94) sowie die Obsidianprobe OTR ( $\Sigma \text{R}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 0,82$ ) die Bildung von  $[\text{AlO}_6]$ -Oktaedern in geringerem Umfang zu erwarten. In [96] wird auf eine weitere Möglichkeit zum Einbau der  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen in die Struktur verwiesen. Am Beispiel binärer  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ -Gläser mit einer  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Konzentration von etwa 5 Mol-% bis etwa 10

Mol-% konnte nachgewiesen werden, daß zur ladungsmäßigen Abschirmung der  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen auch eine Bildung von sogenannten Dreifachbrücken mit den Sauerstoffionen erfolgen kann. Insgesamt kann daraus geschlußfolgert werden, daß die Annahme eines ausschließlichen Vorliegens von  $[\text{AlO}_4]$ -Tetraedern in der Tektitprobe TI für die Berechnungen mittels des MMY-Modells wahrscheinlich fehlerbehaftet ist. Beispielsweise kann die Wirkung der Bildung von  $[\text{AlO}_6]$ -Oktaedern bei der Berechnung des Parameters Gesamtbindungsenergie  $e_{v,G}$  des MMY-Modells nicht berücksichtigt werden. Für das Oxid  $\text{Al}_2\text{O}_3$  liegt nur der Zahlenwert des Einzelparameters  $e_{v,\text{Al}}$  für die Koordinationszahl  $\text{KZ} = 4$  (Tetraeder) vor. Zusätzlich zeigt dieser mit 13,400 GPa das Maximum der Zahlenwerte für die Einzelbindungsenergie  $e_v$  aller Oxide (Anhang D). Der Zahlenwert des Parameters Gesamtbindungsenergie  $e_{v,G}$  wird deshalb zu hoch berechnet. Dies führt zu einer Überschätzung der experimentellen mechanischen Kennwerte durch die Modellrechnung (Tabelle 24). Ausgehend von der Bewertung der Ergebnisse für die Obsidianproben OAR 1 und OAR 2 kann weiterhin nicht ausgeschlossen werden, daß bei dem Tektit TI zusätzlich eine relativ lockere Struktur vorliegt. Ursache dafür könnten die extremen Bedingungen der Tektitgenese sein (Abschnitt 4.4.2).

Deutliche Abweichungen zwischen Modell und Experiment wurden auch bei der Wüstenglasprobe LDG festgestellt (Tabelle 24). Nach Frischat u.a. [78] ist bekannt, daß im Wüstenglas bis zu 0,18 Ma-% Wasser in Form von OH-Gruppen nachgewiesen wurde. Für die Wüstenglasprobe LDG dieser Untersuchung entspräche dies einem Wassergehalt von etwa 0,20 Mol-%. Ausgehend von der Bewertung der Ergebnisse für die Pechsteine, Obsidiane und den Tektit, kann dieser Wassergehalt jedoch nicht als ausschließliche Ursache für die festgestellten Abweichungen angesehen werden. Der im Vergleich zum Modellglas SL ( $2,21 \text{ g cm}^{-3}$ , Tabelle 2) relativ geringe Zahlenwert der experimentellen Dichte der Probe LDG ( $2,18 \text{ g cm}^{-3}$ , Tabelle 21) sowie die Aussagen in [78] bzw. [86] über den Blasengehalt von Wüstengläsern ergeben einen ersten Hinweis auf weitere Ursachen. Die Abbildungen 25 und 26 zeigen lichtmikroskopische Dunkelfeldaufnahmen des Wüstenglases LDG. Die Fokussierung erfolgte unterhalb der Probenoberfläche. Ein Teil der Probe LDG ist durchsetzt mit gasförmigen Inhomogenitäten in Form von relativ kleinen, teilweise gestreckten Blasen. Dies läßt auf Fließvorgänge schließen (Abbildung 25). Im anderen Teil sind die Blasen dagegen relativ groß und überwiegend kugelförmig ausgebildet (Abbildung 26). Prinzipiell sind auch blasenfreie Bereiche erkennbar. Nach Wanner [97] ist beispielsweise bekannt, daß in keramischen Materialien der Elastizitätsmodul und damit auch der reduzierte Elastizitätsmodul mit steigendem Porenanteil signifikant abnimmt. Eine Abweichung der Porengeometrie von der Kugelform verstärkt die Reduzierung der elastischen Kennwerte zusätzlich. Dies gilt auch für blasenhaltige Gläser [71]. Steigt beispielsweise in Kieselglas der Blasenanteil um etwa 5 % an, fällt im Vergleich zum blasenfreien Glas der experimentelle Elastizitätsmodul um etwa 20 % ab.

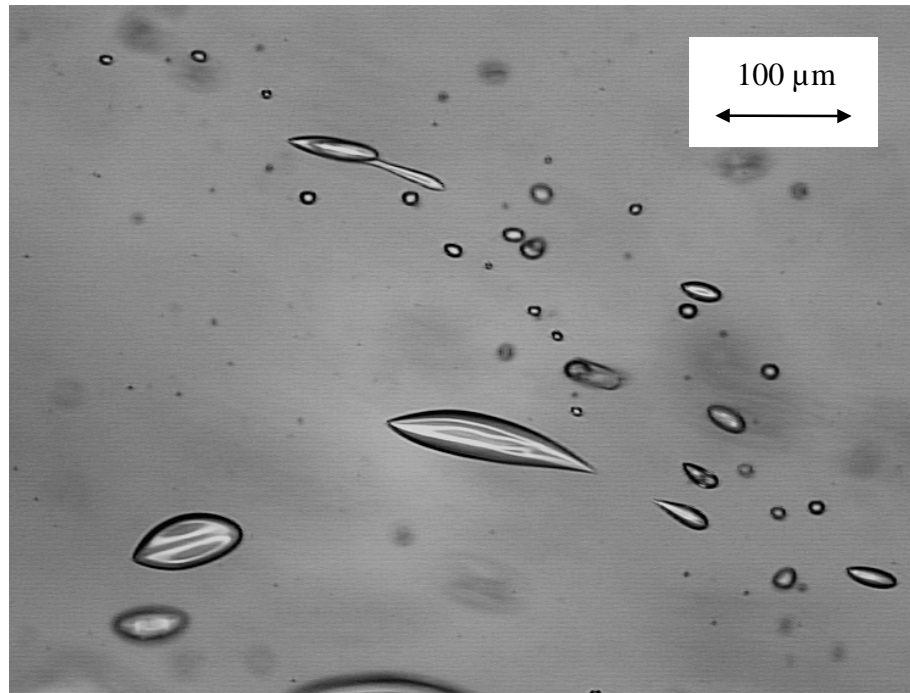


Abbildung 25. Lichtmikroskopische Aufnahme kleiner Blasen in der Probe LDG (Dunkelfeld)

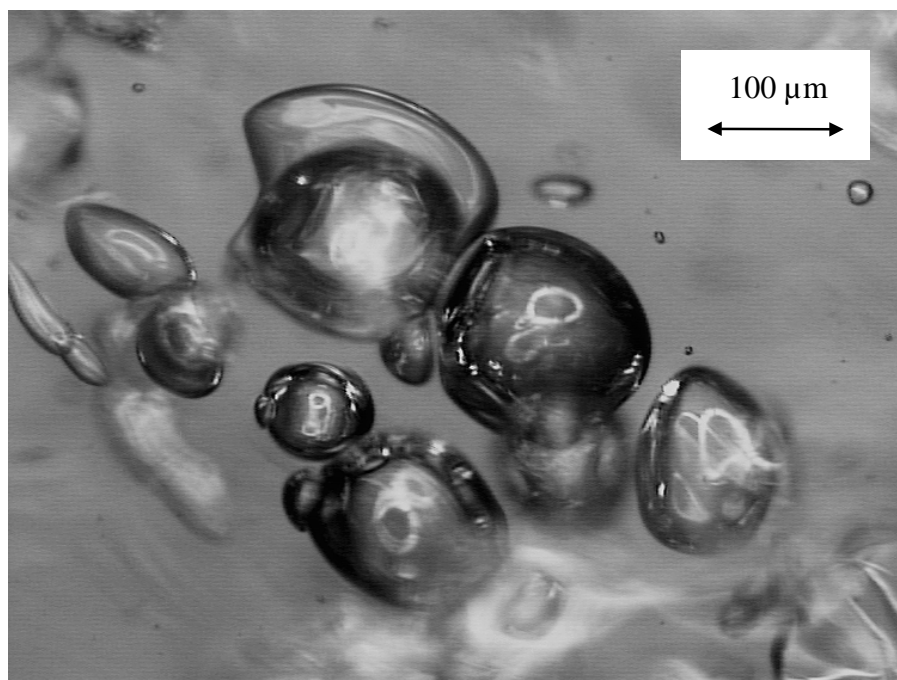


Abbildung 26. Lichtmikroskopische Aufnahme großer Blasen in der Probe LDG (Dunkelfeld)

Über den Zusammenhang zwischen gasförmigen Inhomogenitäten und den Zahlenwerten der Vickers-Härte sind dagegen in der Literatur nur wenig Angaben zu finden. Dass die gasförmigen Inhomogenitäten der natürlichen Gläser tendenziell zu einer Reduzierung der Zahlenwerte der

experimentellen Vickers-Härte führen, stellten bereits Ericson u.a. fest [6]. Allerdings fehlen in [6] quantitative Angaben. Abschließend kann deshalb festgestellt werden, daß bei der Wüstenglasprobe LDG die Abweichungen zwischen Experiment und Modell hauptsächlich durch die Wirkung gasförmiger Inhomogenitäten verursacht werden. Zusätzlich kann ein Einfluß des Wassergehaltes des Wüstenglases nicht ausgeschlossen werden. Sowohl die gasförmigen Inhomogenitäten als auch der Wassergehalt führen prinzipiell zu einer Reduzierung der experimentellen mechanischen Kennwerte. Diese inhärenten Eigenschaften können durch die Parameter des MMY-Modells nicht erfaßt werden. In der Folge überschätzt die Modellrechnung die experimentellen mechanischen Kennwerte deutlich.

#### 4.4.6 Charakterisierung mittels Lichtmikroskopie und Röntgenbeugung

In der lichtmikroskopischen Dunkelfeldaufnahme zeigen beispielsweise die Proben der Obsidiane helle Lichtreflexe. Die Abbildung 27 stellt diese am Beispiel der Obsidianprobe OTR dar.

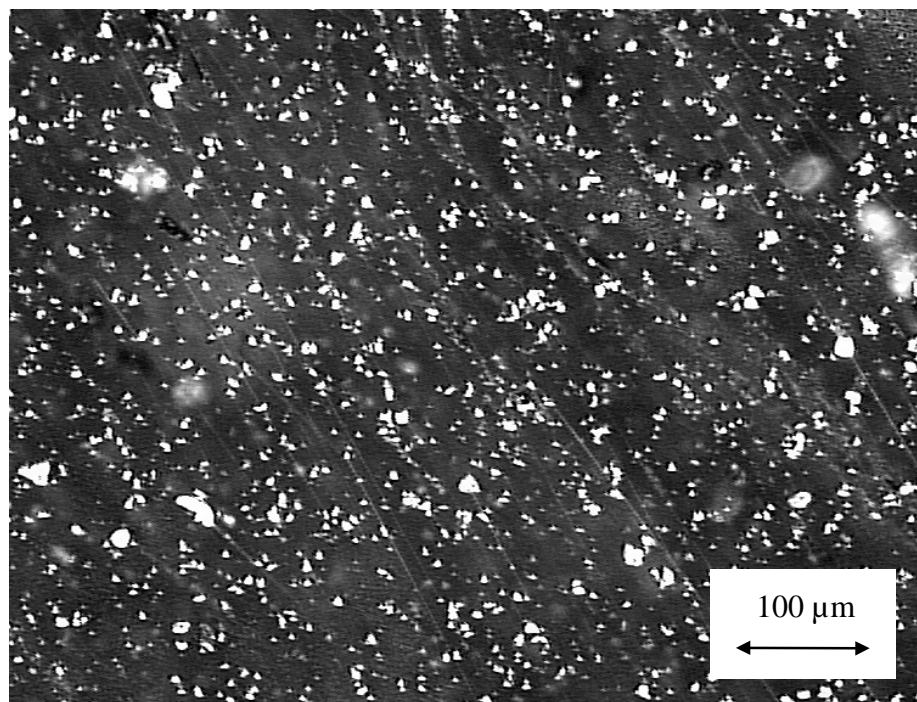


Abbildung 27. Reflexe der Obsidianprobe OTR (Dunkelfeldaufnahme)

Im Gegensatz zu den Obsidianen, dem Tektit und dem Wüstenglas ist bei den Pechsteinproben PG 1 und PG 2 visuell ein inhomogenes Gefüge erkennbar. In deren Grundmasse sind regellos relativ grobe Einsprenglinge unterschiedlicher Ausbildung eingelagert. Nach [81] ist bekannt, daß Pech-

steine häufig mit Quarz- bzw. Feldspateinsprenglingen durchsetzt sind. Zusätzlich zeigt die Probe PG 2 ausgeprägte perlitische Teilbarkeit. Typisch dafür sind kreisförmige Sprünge. Diese zeigt die Abbildung 28.

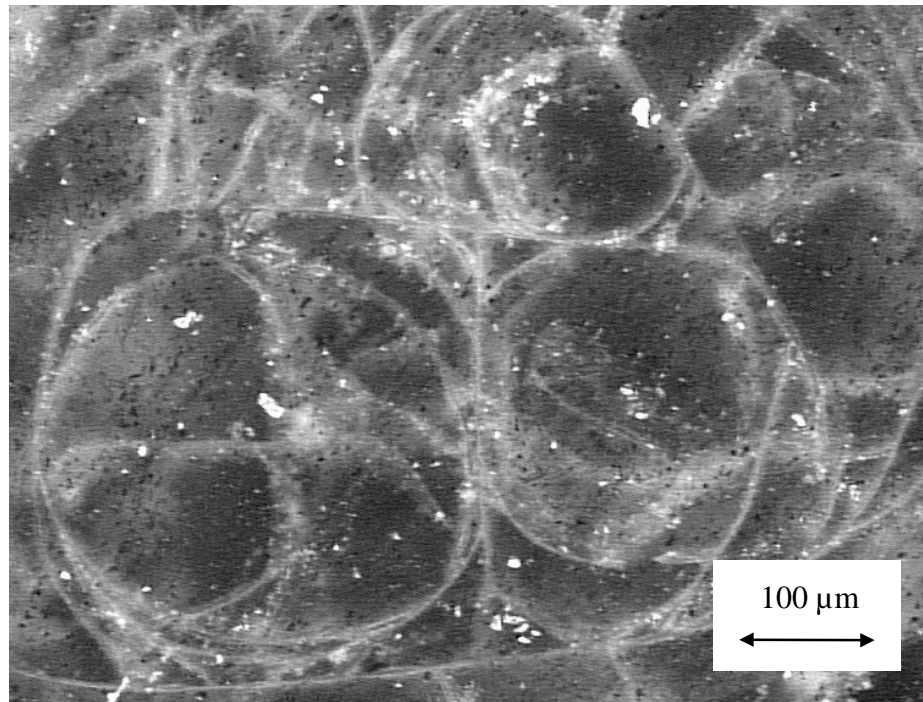


Abbildung 28. Perlitisches Teilbarkeitsverhalten der Pechsteinprobe PG 2 (Dunkelfeldaufnahme)

Zur Identifizierung der kristallinen Inhomogenitäten wurden die Proben der Pechsteine sowie zusätzlich die Proben der Obsidiane sowie die Tektit- und die Wüstenglasprobe mittels Röntgenbeugung untersucht (Abschnitt 4.2.3). Die Abbildung 29 zeigt als typisches Beispiel die Röntgendiffraktogramme der Obsidianproben OIC, OAR 2 und OTR. Im Röntgendiffraktogramm der Obsidianprobe OIC treten im Winkelbereich  $2\theta$  von  $10^\circ$  bis  $60^\circ$  keine scharf begrenzten Maxima auf. Dies bedeutet, daß die Probe OIC keine mittels Röntgenbeugung nachweisbare kristallinen Phasen enthält. Das im Winkelbereich  $2\theta$  von etwa  $20^\circ$  bis etwa  $25^\circ$  erkennbare breite Maximum der Intensität ist typisch für Gläser und wird als Glasmaximum bezeichnet. Der Intensitätsverlauf des Röntgendiffraktogrammes der Probe OIC entspricht dem Verlauf der Röntgendiffraktogramme der Obsidianproben OAG, OAR 1 und OAR 3. Im Gegensatz zur Obsidianprobe OIC, ist in den Röntgendiffraktogrammen der Proben OTR und OAR 2 vereinzelt die schwache Ausbildung von begrenzten Maxima der Intensität zu erkennen. Diese konnten dem Mineral Anorthit ( $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$ ) mit der JCPDS-Nr. 41-1486 zugeordnet werden. Das Mineral Anorthit (An) gehört innerhalb der Feldspat-Gruppe zu den Plagioklasen (Kalknatronfeldspäte). Deshalb kann angenommen werden, daß die Reflexe der Probe OTR vom Mineral Anorthit (An) hervorgerufen werden (Abbildung 27).

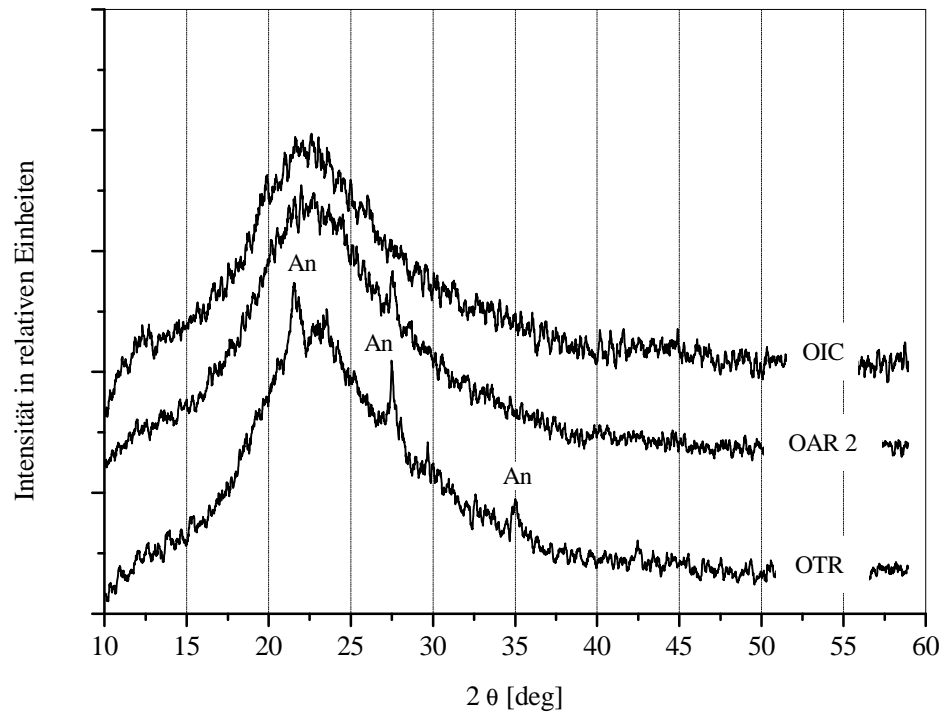


Abbildung 29. Röntgendiffraktogramme der Obsidianproben OIC, OAR 2 und OTR

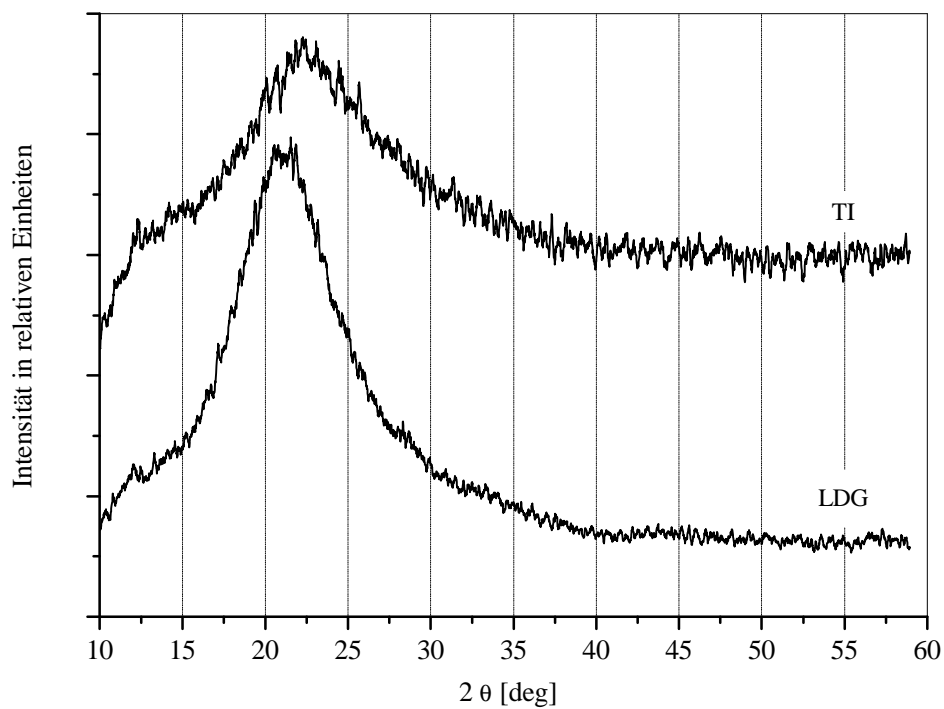


Abbildung 30. Röntgendiffraktogramme der Wüstenglasprobe LDG und der Tektitprobe TI

Die Abbildung 30 zeigt die Röntgendiffraktogramme des Wüstenglases LDG und des Tektits TI. Diese zeigen nur die typischen Glasmaxima im Winkelbereich  $2\theta$  von etwa  $20^\circ$  bis etwa  $25^\circ$ . Kristalline Phasen konnten mittels Röntgenbeugung nicht nachgewiesen werden.

Im Röntgendiffraktogramm der Pechsteinprobe PG 1 in Abbildung 31 ist, neben dem Glasmaximum, ein scharf begrenztes Maximum der Intensität erkennbar. Dieses konnte dem Mineral Albit ( $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ ) mit der JCPDS-Nr. 9-446 zugeordnet werden. Das Mineral Albit (Ab) gehört innerhalb der Feldspat-Gruppe zu den Plagioklasen (Kalknatronfeldspäte).

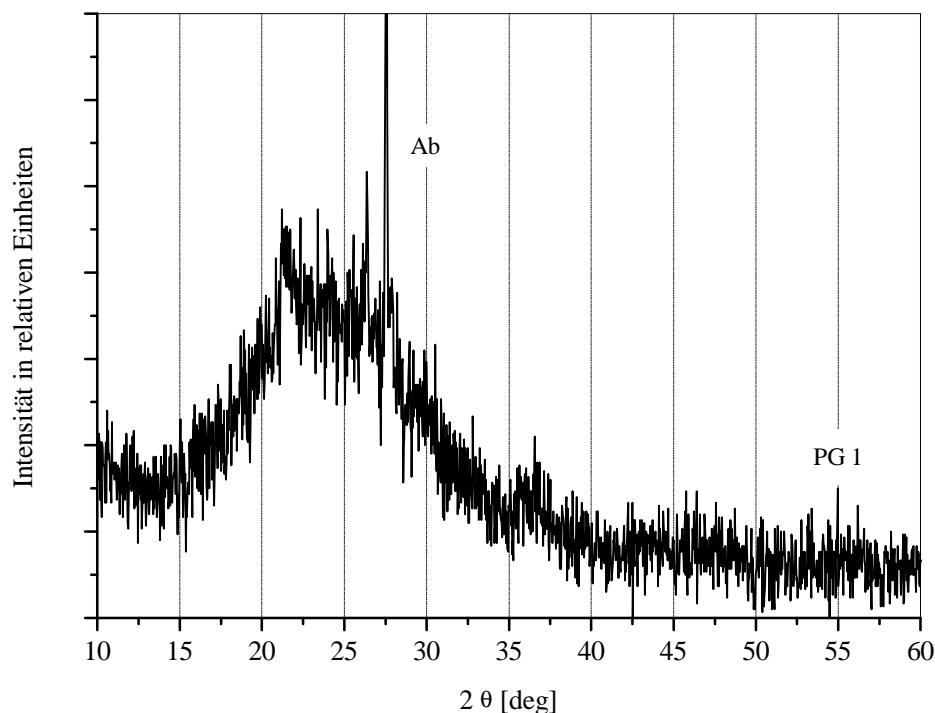


Abbildung 31. Röntgendiffraktogramm der Pechsteinprobe PG 1

Das in Abbildung 32 dargestellte Röntgendiffraktogramm der Pechsteinprobe PG 2 ist deutlich verschieden von den Diffraktogrammen in den Abbildungen 29 bis 31. Das Glasmaximum ist nicht mehr erkennbar. Charakteristisch im Winkelbereich  $2\theta$  sind verschiedene scharf begrenzte Maxima. Die Angaben zu den identifizierten kristallinen Phasen der Probe PG 2 wurden in der Tabelle 25 zusammengefaßt.

Tabelle 25. Identifizierte kristalline Phasen der Pechsteinprobe PG 2

Bezeichnung	Kristalline Phase	Formel	JCPDS-Nr.
Q	Quarz	$\text{SiO}_2$	33-1161
S	Sanidin	$\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$	25-618
A	Anorthoklas	$[(\text{Na}, \text{K}) (\text{Si}_3\text{Al}) \text{O}_8]$	9-478



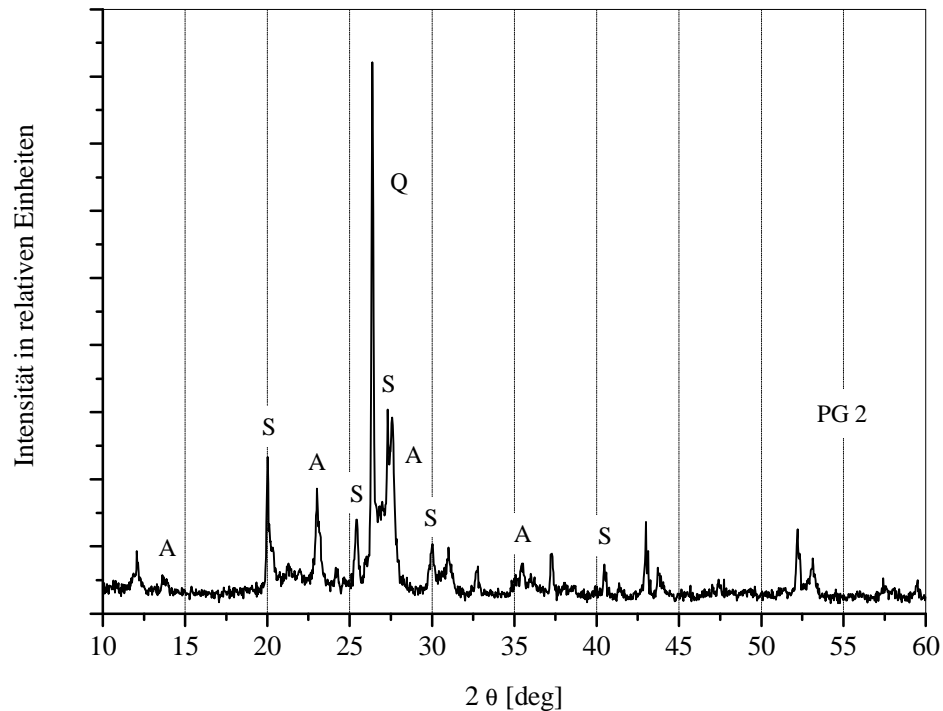


Abbildung 32. Röntgendiffraktogramm der Pechsteinprobe PG 2

Im Ergebnis der Röntgenbeugungsuntersuchungen konnte festgestellt werden, daß die Obsidianproben OIC, OAG, OAR 1 und OAR 3 sowie die Tektitprobe TI und die Wüstenglasprobe LDG keine mittels Röntgenbeugung nachweisbare kristalline Phasen enthalten. Die Röntgendiffraktogramme dieser Proben zeigen nur das Glasmaximum im Winkelbereich  $2\theta$  von etwa  $20^\circ$  bis etwa  $25^\circ$ . In den Röntgendiffraktogrammen der Obsidianproben OAR 2 und OTR sowie der Pechsteinprobe PG 1 wurden dagegen verschiedenen Mineralien der Feldspat-Gruppe (Anorthit An, Albit Ab) nachgewiesen. In der Pechsteinprobe PG 2 tritt neben den Mineralien der Feldspat-Gruppe (Sanidin S und Anorthoklas A) zusätzlich das Mineral Quarz (Q) auf (Tabelle 25). Diese Ergebnisse stimmen sehr gut mit der Literatur überein [6, 81, 92]. Darin wird ebenfalls über das Vorkommen von Mineralien der Feldspat-Gruppe sowie Quarz in natürlichen Gläsern berichtet.

Im Zusammenhang mit der Charakterisierung der natürlichen Gläser fällt auf, daß Extremwerte des empirischen Variationskoeffizienten  $v$  für die experimentelle Vickers-Härte und den experimentellen reduzierten Elastizitätsmodul bei der Pechsteinprobe PG 2 festgestellt wurden. Weiterhin auffällig war auch die Pechsteinprobe PG 1 (Tabelle 24, Abschnitt 4.4.4). Die mechanischen Kennwerte wurden mittels Eindruckverfahren, als Stichprobenprüfung unter Wiederholbedingungen, ermittelt. Die Besonderheit der Eindruckverfahren liegt darin, daß pro Einzelprüfung nur ein begrenztes Probenvolumen erfaßt wird. Die große Zahl der über die gesamte Probenfläche verteilten Prüfeindrücke ermöglicht deshalb eine weitere statistische Bewertung der Ergebnisse. In Anlehnung

an die statistische Bewertung von Prüfeindrücken an Metallen in [54] erfolgte die Aufstellung von Häufigkeitsverteilungen für die experimentellen mechanischen Kennwerte der natürlichen Gläser. Abgeleitet aus den Ergebnissen der vergleichenden Experimente der Modellgläser wurde, ausgehend von einem mittleren Zahlenwert der Vickers-Härte aller natürlicher Gläser von 6,2 GPa, eine Klassenbreite von 0,5 GPa angenommen. Diese Klassenbreite berücksichtigt die Prüfsicherheit der klassischen Vickers-Härteprüfung von  $\pm 4 \%$ . Für den reduzierten Elastizitätsmodul wurde, ausgehend von einem Zahlenwert des mittleren reduzierten Elastizitätsmoduls von 69,3 GPa aller natürlicher Gläser, eine Klassenbreite von 7 GPa angenommen. Auch diese Klassenbreite berücksichtigt die Prüfsicherheit des UCI-Verfahrens von  $\pm 5 \%$ . Die Abbildung 33 zeigt die Häufigkeitsverteilungen für die experimentelle Vickers-Härte am Beispiel der Pechsteinproben PG 1 und PG 2 sowie der Obsidianprobe OTR und dem Modellglas K (Silicatglas).

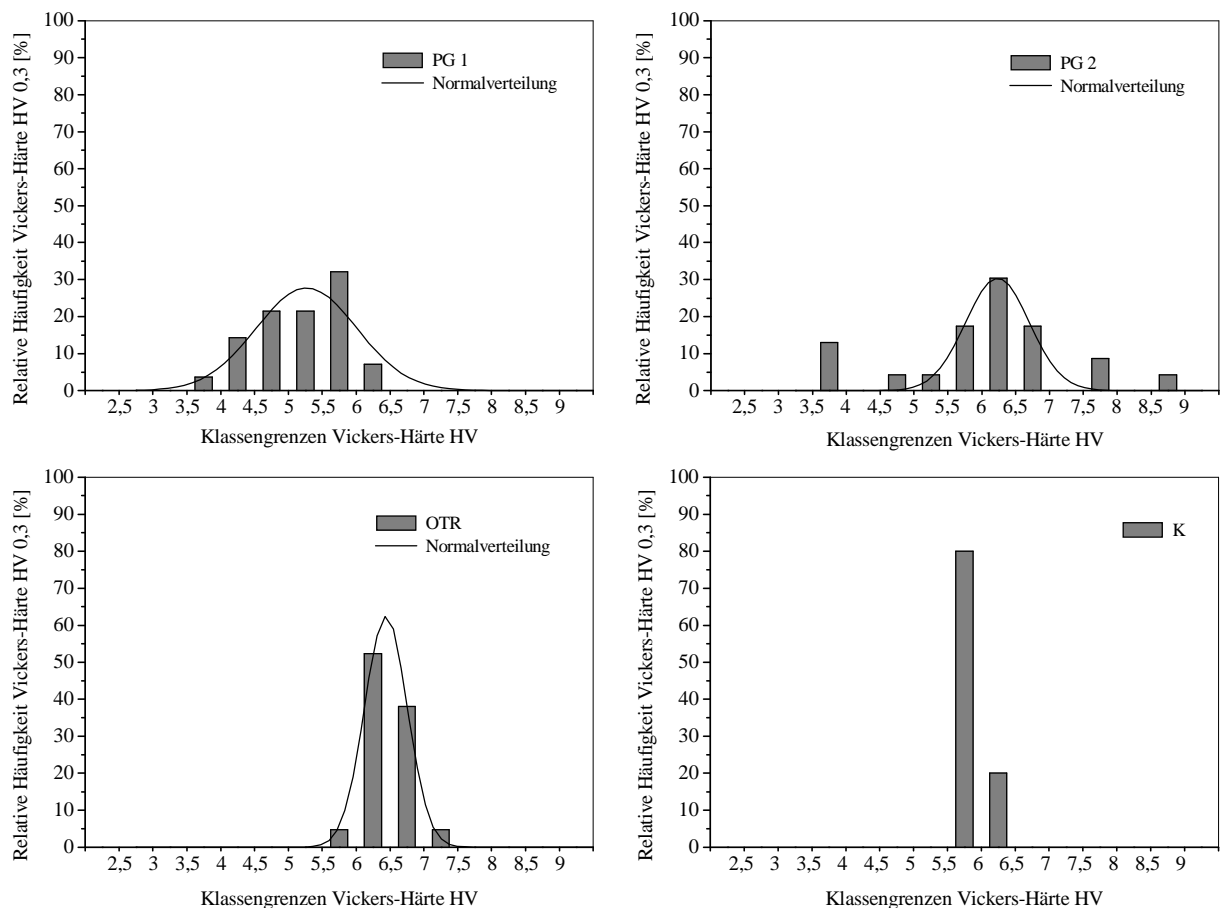


Abbildung 33. Relative Häufigkeit der experimentellen Vickers-Härte HV 0,3

In der Abbildung 34 sind für diese Gläser die Häufigkeitsverteilungen für den experimentellen reduzierten Elastizitätsmodul des UCI-Verfahrens dargestellt. Aus den Abbildungen 33 und 34 geht hervor, daß zwischen den Häufigkeitsverteilungen der experimentellen mechanischen Kennwerte

der Pechsteinproben PG 1 und PG 2 sowie der Obsidianprobe OTR und des Modellglases K deutliche Unterschiede bestehen. Im Gegensatz zum Obsidian OTR und dem Modellglas K können bei den Pechsteinen PG 1 und PG 2 die Kennwerte der Vickers-Härte und des reduzierten Elastizitätsmoduls aus den Einzelprüfungen in signifikant mehr Klassen eingeordnet werden.

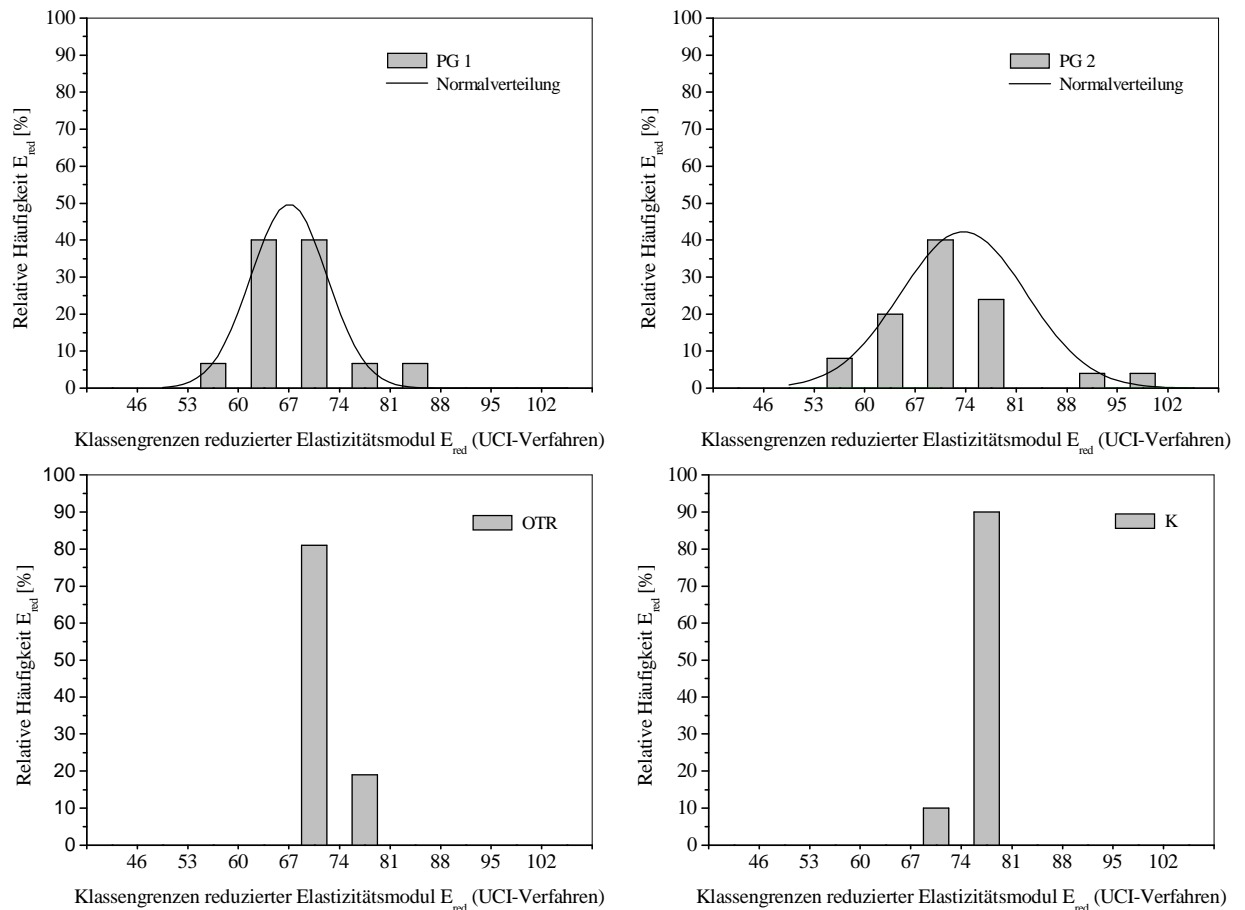


Abbildung 34. Relative Häufigkeit des experimentellen reduzierten Elastizitätsmoduls

Nach [89] kann zur Interpretation von Prüfergebnissen aus Stichprobenprüfungen unter Wiederholbedingungen die Normalverteilung als Modellfunktion genutzt werden. In den Abbildungen 33 und 34 wurden deshalb die Graphen einer angepaßten Normalverteilung (Regressionskoeffizient  $R_{xy} > 98 \%$ ) für ausgewählte Gläser mit dargestellt. Die signifikant größere Streuung der Einzelkennwerte (Weite der angepaßten Normalverteilung) für die Vickers-Härte und den reduzierten Elastizitätsmodul bei den Proben der Pechsteine PG 1 und PG 2, im Vergleich zum Obsidian OTR und dem Modellglas K, kann als deutlich geringere Wiederholpräzision der Prüfungen interpretiert werden. Die beispielsweise bei der Vickers-Härte der Pechsteinprobe PG 2 durch die angepaßte Normalverteilung nicht erfaßten Einzelprüfungen müßten dann als sogenannte Ausreißer aufgefaßt werden (Abbildung 33). Die mechanischen Kennwerte der natürlichen Gläser und des Modellglases K wurden

unter denselben Prüfbedingungen (Prüfkraft 3,0 N) ermittelt. Weiterhin wurde die Prüfunsicherheit der Eindruckverfahren in der Klassenbreite berücksichtigt. Deshalb kann in erster Näherung davon ausgegangen werden, daß die Unterschiede in der Weite der angepaßten Normalverteilung (Maß für die Wiederholpräzision) zwischen den Pechsteinen, der Obsidianprobe OTR und dem Modellglas K nicht prüfverfahrensbedingt sind. Ursache für die signifikant schlechtere Wiederholpräzision sowie den Anstieg der empirischen Varationskoeffizienten  $v$  der mechanischen Kennwerte bei den Pechsteinproben PG 1 und PG 2 können deshalb nur inhärente Eigenschaften sein. Beispielsweise liegen im Maximum etwa 50 % aller Zahlenwerte der Vickers-Härte der Obsidianprobe OTR in der Härteklasse mit den Klassengrenzen von 6,0 GPa und 6,5 GPa. Damit kann diese Härteklasse als charakteristisch für natürliche Gläser mit ähnlicher chemische Zusammensetzung, einem Wassergehalt von etwa 1,5 Mol-% sowie dem Vorkommen von Mikrokristallen (Abbildung 27) angesehen werden. Im Gegensatz dazu zeigt die Häufigkeitsverteilung für die Pechsteinprobe PG 1 tendenziell eine Zunahme der Besetzung der Klassen mit geringeren Zahlenwerten der Vickers-Härte (Abbildung 33). Dies betrifft etwa 93 % aller Einzelkennwerte und kann mit dem hohen Wassergehalt von etwa 20 Mol-% dieser Probe korreliert werden. Das Wasser liegt dabei nicht gleichmäßig über das Probenvolumen verteilt vor. Für die Pechsteinprobe PG 2 ist erkennbar, daß verschiedenste Klassen der Vickers-Härte besetzt werden (Abbildung 33). Etwa 39 % aller Einzelkennwerte können Härteklassen zugeordnet werden, deren Klassengrenzen kleiner 6,0 GPa bis 6,5 GPa sind. Ursache dafür sind der Wassergehalt von etwa 8 Mol-% sowie zusätzlich die perlitisches Teilbarkeit (Abbildung 28). Die ringförmigen Risse in der Grundmasse der Pechsteinprobe PG 2 setzen lokal den Eindringwiderstand herab. Etwa 30 % aller Einzelkennwerte können dagegen in Härteklassen eingeordnet werden, deren Klassengrenzen größer als 6,0 GPa bis 6,5 GPa sind. Dies kann auf die nachgewiesenen kristallinen Inhomogenitäten zurückgeführt werden (Abbildung 32, Tabelle 25). Nach [54] erhöhen die Korngrenzen kristalliner Phasen im Einflußbereich der Prüfeindrücke den Eindringwiderstand und damit die Zahlenwerte der Vickers-Härte. Die Besetzung von Härteklassen wird auch durch die Härte der jeweiligen kristallinen Phase (Eigenhärte) beeinflusst. Diese kann bei der klassischen Vickers-Härteprüfung im Bereich der Mikrohärt (Prüfkraft  $< 9,81$  N) ebenfalls erfaßt werden. Nach einer Abschätzung in [98] beträgt beispielsweise die Vickers-Härte der Feldspäte etwa 5,4 GPa. Für Quarz kann, in Abhängigkeit von der Kristallorientierung, die Vickers-Härte dagegen bis zu 9,8 GPa betragen. Die verschiedenen Zahlenwerte der Eigenhärten der kristallinen Phasen führen deshalb zur Besetzung unterschiedlicher Klassen der Vickers-Härte. Prinzipiell wird der Zusammenhang zwischen der Häufigkeit der Besetzung der Klassen des mechanischen Kennwertes sowie den inhärenten Eigenschaften der Proben auch durch die Häufigkeitsverteilung des experimentellen reduzierten Elastizitätsmoduls bestätigt (Abbildung 34). Als charakteristisch wird wieder die Obsidianprobe OTR angesehen, bei welcher etwa 80 % aller expe-

rimenteller Einzelwerte des reduzierten Elastizitätsmoduls in der Klasse mit den Klassengrenzen von 67 GPa bis 74 GPa liegen. Typisch für die Pechsteinprobe PG 1 ist auch bei diesem mechanischen Kennwert wieder die Tendenz zur Besetzung von Klassen, deren Klassengrenzen kleiner 67 GPa bis 74 GPa liegen. Dies betrifft etwa 47 % aller Einzelkennwerte. Auch für die Pechsteinprobe PG 2 ist im Vergleich zur Häufigkeitsverteilung der Obsidianprobe OIC wieder typisch, daß relativ gleichmäßig etwa 28 % der Einzelkennwerte in Klassen mit geringeren Klassengrenzen sowie etwa 24 % in Klassen mit höheren Klassengrenzen eingeordnet werden können. Durch die statistische Bewertung der Einzelkennwerte konnte gezeigt werden, daß die bei der Charakterisierung der natürlichen Gläser festgestellten verschiedenen Inhomogenitäten signifikant das Prüfergebnis der Eindruckverfahren beeinflussen. Besonders bei den Pechsteinproben PG 1 und PG 2 führt dies zu Extremwerten des empirischen Variationskoeffizienten  $v$  (Tabelle 24). Der Vergleich der Häufigkeitsverteilungen der Obsidianprobe OTR und des Modellglases K in den Abbildungen 33 und 34 zeigt abschließend, daß die Eigenschaftsgradienten der Obsidianprobe relativ schwach ausgeprägt sind. Diese können in der Tendenz nur mittels der klassischen Vickers-Härteprüfung erfaßt werden. Damit ist dieses Eindruckverfahren sensitiver bei der Erfassung von lokalen Inhomogenitäten, als das UCI-Verfahren.

#### **4.4.7 Relativer kritischer Spannungsintensitätsfaktor und kritische spezifische Bruchenergie der Obsidiane und des Tektits**

Zur Festlegung der Prüfkraft für die Anwendung des ICL-Verfahrens (Abschnitt 4.3.2) wurden in einem Vorversuch Obsidianproben mit 3,0 N sowie 8,6 N (Abschnitt 2.3.3) beansprucht. Mit diesen Prüfkraften konnten bei den Obsidianproben nur vereinzelt Radialrißsysteme erzeugt werden. Dies steht im Gegensatz zu den Beobachtungen bei den Modellgläsern. Mit Ausnahme des Modellglases SL, zeigen prüfkraftunabhängig (3,0 N bzw. 8,6 N) alle Modellgläser nach Entlastung die Ausbildung eines charakteristischen Radialrißsystems (Abbildungen 8 und 9, Abschnitt 2.4.2). Das Modellglas SL (Kieselglas) dagegen bildete, neben extrem kurzen Radialrissen, überwiegend ringförmige Risse aus. Dies ist nach [99] typisch für Kieselglas. Das ICL-Verfahren ist deshalb nicht anwendbar. Das vollständig ausgebildete Radialrißsystem trat bei den Obsidianproben bei einer Prüfkraft von 9,81 N auf. Deshalb wurde diese Prüfkraft einheitlich für alle Gläser verwendet (Abschnitt 4.3.2). Weiterhin hängt der Zahlenwert des Spannungsintensitätsfaktors  $K_{Ic}$  signifikant von der Gleichung zu dessen Berechnung und vom verwendeten Prüfverfahren ab. Zahlenwerte des Spannungsintensitätsfaktors für technisch erzeugte Gläser können der Literatur [99, 100] entnommen werden. Diese wurden überwiegend mittels Standardproben, wie beispielsweise der DCB-

Probe, bestimmt. Zur Bewertung der Richtigkeit des Spannungsintensitätsfaktors  $K_{Ic}$  nach Gleichung 30 (Abschnitt 4.3.2) wurde im ersten Schritt dieser bruchmechanische Kennwert für die Modellgläser mittels des ICL-Verfahrens ermittelt (außer Modellglas SL). Pro Modellglas erfolgten 10 Einzelprüfungen ( $n = 10$ ). Die kritische spezifische Bruchenergie  $G_{Ic}$  (Bruchenergie) wurde anschließend nach Gleichung 31 berechnet. Die Tabelle 26 zeigt die Ergebnisse als Mittelwerte. Für die Modellgläser wurde zusätzlich das Glassystem mit angegeben.

Tabelle 26. Bruchmechanische Kennwerte der Modellgläser

Probe	Glassystem	$c_{RR}$ [mm]	$K_{Ic}$ [ $MN m^{-3/2}$ ]	$G_{Ic}$ [ $N m^{-1}$ ]
<b>SF</b>	Bleisilicatglas	0,1529	0,38	2,7
<b>v [%]</b>		5,4	7,9	16,2
<b>LF</b>	Bleisilicatglas	0,1172	0,56	4,9
<b>v [%]</b>		4,4	7,1	13,2
<b>ZK</b>	Borosilicatglas	0,1010	0,70	7,0
<b>v [%]</b>		2,4	2,9	6,8
<b>K</b>	Alkali-Erdalkali-Silicatglas	0,1039	0,68	6,1
<b>v [%]</b>		3,9	5,9	11,7
<b>SK</b>	Borosilicatglas	0,1095	0,62	4,6
<b>v [%]</b>		2,7	4,8	8,4
<b>BK</b>	Borosilicatglas	0,1077	0,64	4,7
<b>v [%]</b>		2,1	3,1	5,9
<b>PSK</b>	Borosilicatglas	0,1045	0,67	5,1
<b>v [%]</b>		2,6	4,5	7,9
<b>LaK</b>	Silicoboratglas	0,1215	0,53	3,1
<b>v [%]</b>		2,1	1,9	5,4
<b>SSK</b>	Borosilicatglas	0,1164	0,57	3,5
<b>v [%]</b>		3,7	5,3	11,6

Mit Ausnahme des Modellglases LaK trat bei allen Einzelprüfungen prinzipiell ein vollständig ausgebildetes Radialrißsystem auf. Das Modellglas LaK zeigte in einem Fall, wegen eines kristallinen Einschlusses im Bereich des Eindrucks, kein vollständiges Radialrißsystem. Das Minimum des Spannungsintensitätsfaktors  $K_{Ic}$  wurde mit  $0,38 MN m^{-3/2}$  für das Modellglas SF ermittelt. Das Maximum trat mit  $0,71 MN m^{-3/2}$  beim Modellglas ZK auf. Mit Ausnahme der Modellgläser LF und SSK ist die berechnete mittlere Bruchenergie  $G_{Ic}$  direkt proportional zum Spannungsintensitätsfaktor. Deshalb wird der Bereich der Bruchenergie im Minimum ebenfalls durch das Modellglas SF mit  $2,7 N m^{-1}$  und im Maximum durch das Modellglas ZK mit  $7,0 N m^{-1}$  begrenzt. Nach Arora u.a. [99] liegen die typischen Zahlenwerte der an DCB-Proben ermittelten Spannungsintensitätsfaktoren eines Bleisilicatglases im Bereich zwischen  $0,67 MN m^{-3/2}$  und  $0,69 MN m^{-3/2}$ . Im Gegensatz zu den Modellgläsern SF und LF (Bleisilicatgläser) enthielt das untersuchte Bleisilicatglas etwa 8 Mol-% PbO sowie zusätzlich etwa 3 Mol-%  $Al_2O_3$ . Die typischen Zahlenwerte eines Borosilicatglases

liegen zwischen  $0,74 \text{ MN m}^{-3/2}$  und  $0,77 \text{ MN m}^{-3/2}$ . Dies gilt auch für die Zahlenwerte der Alkali-Erdalkali-Silicatgläser. Der Maximalwert der Spannungsintensitätsfaktoren wurde für ein Alumosilicatglas mit  $0,93 \text{ MN m}^{-3/2}$  ermittelt. Dieses Alumosilicatglas enthielt neben weiteren Oxiden etwa 12 Mol-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Aus den Ergebnissen in [99] kann geschlußfolgert werden, daß die Zahlenwerte der Spannungsintensitätsfaktoren verschiedener technisch erzeugter Gläser in der Regel kleiner  $1,0 \text{ MN m}^{-3/2}$  betragen. Dies stimmt mit den Angaben in [100] überein, wo der Bereich der Zahlenwerte von  $0,6 \text{ MN m}^{-3/2}$  bis  $1,0 \text{ MN m}^{-3/2}$  für technisch erzeugte Gläser angegeben wird. Nur wenige Zahlenwerte für die Bruchenergie können der Literatur entnommen werden. Scholze [71] ermittelte für Alkali-Erdalkali-Silicatgläser und Borosilicatgläser Zahlenwerte im Bereich von etwa  $8 \text{ N m}^{-1}$  bis etwa  $9 \text{ N m}^{-1}$ . Angaben zur chemischen Zusammensetzung der Gläser erfolgten nicht. Beispielsweise liegen die Zahlenwerte der berechneten Bruchenergie der Modellgläser K (Alkali-Erdalkali-Silicatglas) und ZK (Borosilicatglas) in dieser Größenordnung (Tabelle 26). Insgesamt zeigen die Ergebnisse für die Modellgläser, daß die bruchmechanischen Kennwerte nach Gleichung 30 und 31 auf der Basis des ICL-Verfahrens in sehr guter Übereinstimmung mit den Zahlenwerten der Literatur stehen. Signifikante Einflüsse durch die Gleichungen zur Berechnung der Kennwerte oder das verwendete ICL-Verfahren können ausgeschlossen werden.

Bei der Anwendung des ICL-Verfahrens auf die natürlichen Gläser wurde beobachtet, daß mit einer Prüfkraft von 9,81 N bei den Pechsteinproben PG 1 und PG 2 keine bzw. nur vereinzelt unvollständig ausgebildete Radialrißsysteme erzeugt werden konnten. Bei der Wüstenglasprobe LDG entstand, wie bei der Modellglasprobe SL, ebenfalls kein Radialrißsystem. Deshalb wurden die Pechsteinproben sowie die Wüstenglasprobe von den Untersuchungen ausgeschlossen. Im Gegensatz zu den Modellgläsern entstand auch bei den Obsidianproben sowie der Tektitprobe nicht in jedem Fall ein vollständig ausgebildetes Radialrißsystem. Deshalb wurde für jede Probe ein Quotient aus der Anzahl der vollständig ausgebildeten Radialrißsysteme und der Anzahl der Einzelprüfungen berechnet. Dieser Quotient  $H_{RR}$  in Prozent stellt ein relatives Maß für die Häufigkeit des vollständig ausgebildeten Radialrißsystems dar.

Die Tabelle 27 zeigt die Ergebnisse für die Obsidianproben und den Tektit als Mittelwerte. Weiterhin wurde der Typ der natürlichen Gläser und der Quotient  $H_{RR}$  mit angegeben. Im Vergleich der Proben der natürlichen Gläser wurde das Minimum der Zahlenwerte der Spannungsintensitätsfaktoren  $K_{Ic}$  mit  $1,28 \text{ MN m}^{-3/2}$  für die Obsidianprobe OAR 3 ermittelt. Das Maximum der Zahlenwerte aller Proben mit  $1,78 \text{ MN m}^{-3/2}$  zeigte die Tektitprobe TI. Wie bei den Modellgläsern, ist die Bruchenergie  $G_{Ic}$  direkt proportional zum Spannungsintensitätsfaktor  $K_{Ic}$ . Deshalb wird der Bereich der Zahlenwerte der Bruchenergie im Minimum ebenfalls mit  $23,5 \text{ N m}^{-1}$  durch die Obsidianprobe OAR 3 und im Maximum durch die Tektitprobe TI mit  $42,2 \text{ N m}^{-1}$  begrenzt.

Tabelle 27. Bruchmechanische Kennwerte der Obsidiane und des Tektits

Probe	Typ	Anzahl n	$c_{RR}$ [mm]	$K_{Ic}$ [ $MN\ m^{-3/2}$ ]	$G_{Ic}$ [ $N\ m^{-1}$ ]	$H_{RR}$ [%]
<b>OAG</b>	Obsidian	47	0,0569	1,67	39,5	27,7
<b>v [%]</b>			4,9	7,2	14,4	
<b>OTR</b>	Obsidian	41	0,0561	1,71	41,7	29,3
<b>v [%]</b>			5,2	7,6	15,2	
<b>OIC</b>	Obsidian	46	0,0608	1,51	32,2	34,8
<b>v [%]</b>			4,3	6,6	12,7	
<b>OAR 1</b>	Obsidian	33	0,0631	1,42	30,2	54,5
<b>v [%]</b>			4,6	5,9	13,5	
<b>OAR 2</b>	Obsidian	45	0,0656	1,35	26,0	48,9
<b>v [%]</b>			5,5	8,9	18,3	
<b>OAR 3</b>	Obsidian	30	0,0676	1,28	23,5	63,3
<b>v [%]</b>			4,3	6,3	12,4	
<b>TI</b>	Tektit	52	0,0543	1,78	42,2	13,5
<b>v [%]</b>			2,2	5,3	11,6	

In Tabelle 27 ist erkennbar, daß die Zahlenwerte des Spannungsintensitätsfaktors  $K_{Ic}$  aller natürlichen Gläser deutlich über dem typischen Maximalwert von  $1,0\ MN\ m^{-3/2}$  für die technisch erzeugten Gläser nach [100] liegen. Dies steht im Gegensatz zu den Ergebnissen der Modellgläser (Tabelle 26). Deutliche Unterschiede bestehen auch zwischen den Zahlenwerten der Bruchenergie der natürlichen Gläser im Vergleich zu den Angaben in der Literatur [71] sowie den Modellgläsern (Tabelle 26). Beispielsweise ist der Zahlenwert der Bruchenergie  $G_{Ic}$  mit  $23,5\ N\ m^{-1}$  der Probe OAR 3 (Minimum der natürlichen Gläser) deutlich höher im Vergleich zum Zahlenwert von etwa  $8\ N\ m^{-1}$  für Alkali-Erdalkali-Silicatgläser sowie etwa  $9\ N\ m^{-1}$  für Borosilicatgläser nach [71].

Nach Scholze [71] besteht für Alkalisilicatgläser oder Alkali-Erdalkali-Silicatgläser eine direkte Proportionalität zwischen dem Elastizitätsmodul und dem Spannungsintensitätsfaktor bzw. der Bruchenergie. Für Borosilicatgläser gilt dies nur eingeschränkt. In der Abbildung 35 wurde die Abhängigkeit zwischen dem reduzierten Elastizitätsmodul und dem Spannungsintensitätsfaktor für die Modellgläser dargestellt. Für die natürlichen Gläser erfolgte die Darstellung in der Abbildung 36. Weiterhin wurde jeweils die empirische Streuung für den mittleren experimentellen Spannungsintensitätsfaktor mit angegeben. Die reduzierten Elastizitätsmoduln der Modellgläser basieren auf den Einzelkennwerten aus dem Ultraschall-Impuls-Laufzeit-Verfahren (Tabelle 2). Die reduzierten Elastizitätsmoduln der natürlichen Gläser entsprechen den aus dem UCI-Verfahren einzig zugänglichen experimentellen Kennwerten (Tabelle 24).

Die Darstellung der Abhängigkeit der berechneten Bruchenergie vom reduzierten Elastizitätsmodul für die Modellgläser und die natürlichen Gläser ergibt vergleichbare Graphen, wie in den Abbildungen 35 und 36. Deshalb wurde darauf verzichtet.



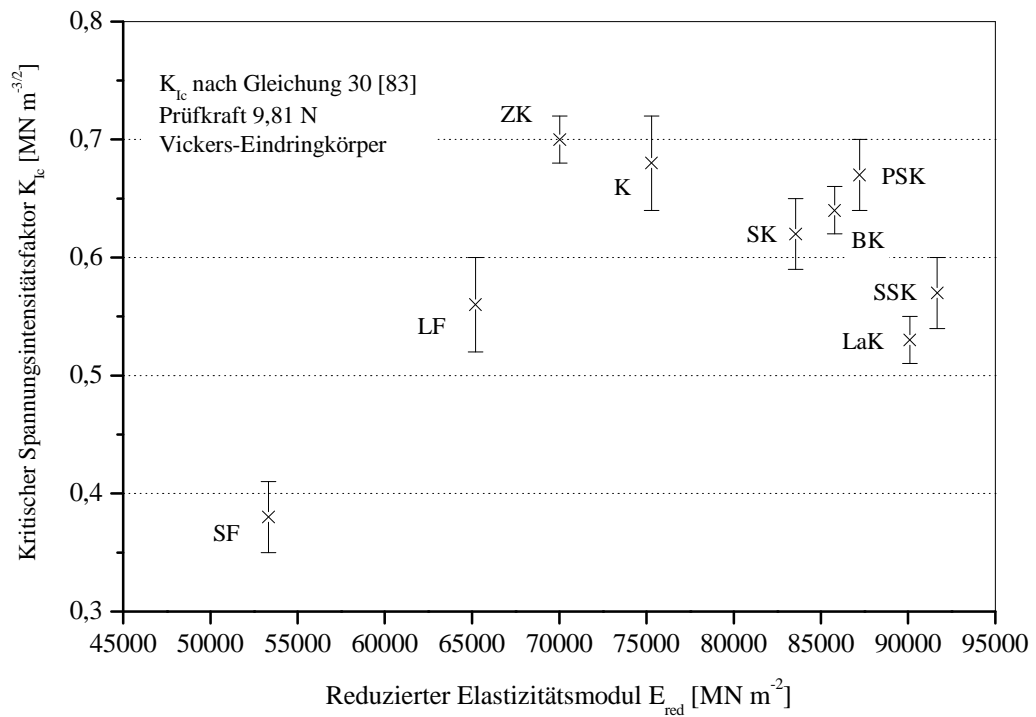


Abbildung 35. Abhängigkeit des bruchmechanischen Kennwertes  $K_{IC}$  vom reduzierten Elastizitätsmodul der Modellgläser

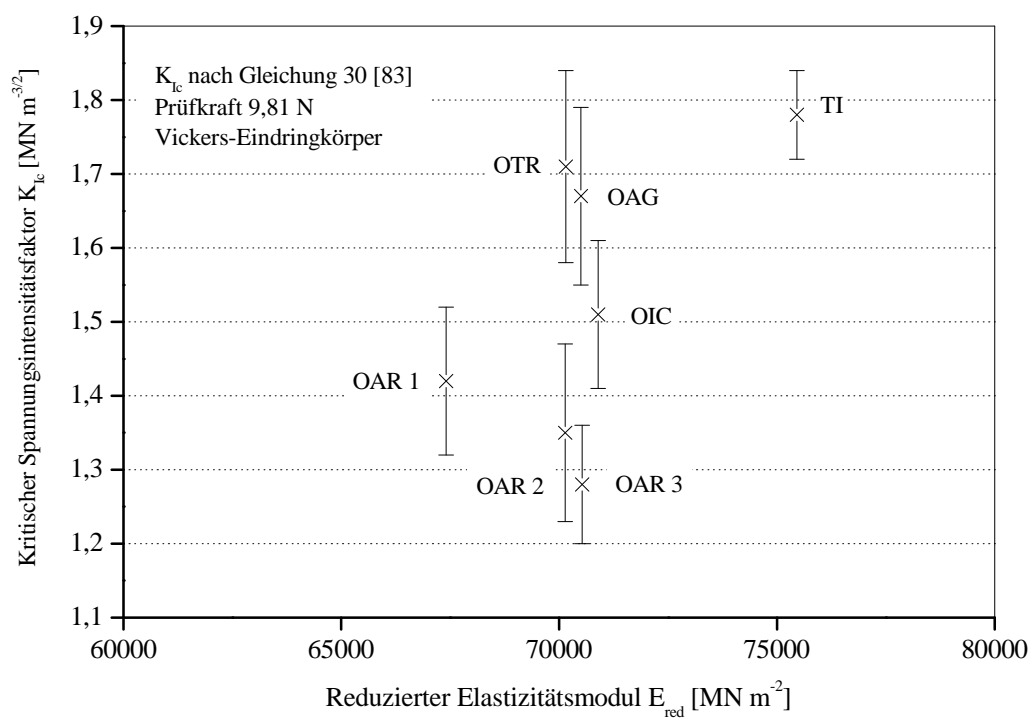


Abbildung 36. Abhängigkeit des bruchmechanischen Kennwertes  $K_{IC}$  vom reduzierten Elastizitätsmodul der natürlichen Gläser

Eine gruppenweise Betrachtung der Modellgläser in der Abbildung 35 bestätigt den direkten proportionalen Zusammenhang zwischen dem Spannungsintensitätsfaktor und dem reduzierten Elastizitätsmodul. Der Anstieg der Zahlenwerte der Spannungsintensitätsfaktoren vom Modellglas SF über das Modellglas LF (Bleisilicatgläser) bis zu den Modellgläsern K (Alkali-Erdalkali-Silicatglas) und ZK (Borosilicatglas) korreliert mit den steigenden Zahlenwerten der reduzierten Elastizitätsmoduln. Die Sonderstellung der Borosilicatgläser (Modellgläser ZK, SK, BK, PSK und SSK) ist ebenfalls zu erkennen. Werden beispielsweise nur die Modellgläser SK, BK und PSK betrachtet, ist in der Tendenz ebenfalls ein direktproportionaler Zusammenhang ableitbar. Im Gegensatz dazu nimmt vom Modellglas ZK über die Modellgläser SK und BK bis zum Modellglas SSK der Zahlenwert des Spannungsintensitätsfaktors signifikant ab, obwohl die Zahlenwerte der reduzierten Elastizitätsmoduln der Modellgläser steigen. Nach Abbildung 36 zeigen auch die Zahlenwerte der natürlichen Gläser (Obsidiane, Tektit) tendenziell eine direkte Proportionalität zwischen dem Spannungsintensitätsfaktor und dem reduzierten Elastizitätsmodul. Von den Proben OAR 1 über die Probe OIC bis zur Probe TI steigt sowohl der Zahlenwert des Spannungsintensitätsfaktors als auch der Zahlenwert des reduzierten Elastizitätsmoduls. Werden beispielsweise nur die Obsidianproben OAR 1 bis OAR 3 betrachtet, kann auch eine indirekte Proportionalität abgeleitet werden. Dies entspricht den Verhältnissen der Modellgläser des Systems Borosilicat in der Abbildung 35.

Die instabile Rißausbreitung bei der Bildung des Radialrißsystems führt zur Trennung von Bindungen. In erster Näherung sollte deshalb ein Zusammenhang zwischen den Zahlenwerten des Spannungsintensitätsfaktors bzw. der Bruchenergie und den Zahlenwerten der Gesamtbindungsenergie  $e_{v,G}$  des MMY-Modells für die Gläser bestehen. Beispielsweise beträgt die Gesamtbindungsenergie der Obsidiane und des Tektits im Mittel etwa 6,9 GPa (Tabelle 23, Abschnitt 4.4.3). Die mittlere Gesamtbindungsenergie der Modellgläser ZK und K wurde mit etwa 5,8 GPa ermittelt (Tabelle 10, Abschnitt 3.2.1). Diese Modellgläser zeigten die höchsten Zahlenwerte der bruchmechanischen Kennwerte aller Modellgläser (Tabelle 26). Die mittlere Gesamtbindungsenergie der natürlichen Gläser ist damit um etwa 19 % höher im Vergleich zu den Modellgläsern ZK und K. Bei den natürlichen Gläsern kann daraus auf einen höheren Widerstand gegen eine Trennung der Bindungen geschlossen werden. Dies korreliert auch mit den höheren Zahlenwerten des Spannungsintensitätsfaktors bzw. der Bruchenergie. Für die Obsidianprobe OAR 3 wurde beispielsweise das Minimum der Zahlenwerte des Spannungsintensitätsfaktors aller natürlicher Gläser ermittelt. Im direkten Vergleich des Zahlenwertes der Obsidianprobe OAR 3 mit den Zahlenwerten der Modellgläser ZK und K (Maximalwerte der Modellgläser) fällt auf, daß der Zahlenwert des Spannungsintensitätsfaktors der Probe OAR 3 im Mittel um etwa 85 % höher liegt. Extrem werden die Verhältnisse beim Vergleich der Zahlenwerte für die Bruchenergie. Der Zahlenwert der Bruchenergie der Obsidianprobe OAR 3 liegt im Mittel um etwa 270 % höher im Vergleich zu den Zahlenwerten

der Modellgläser ZK und K. Dabei geht der experimentelle Spannungsintensitätsfaktor (Gleichung 30) in quadratischer Form in die Gleichung für die Bruchenergie (Gleichung 31) ein. Beispielsweise können die extremen Unterschiede zwischen den Zahlenwerten der bruchmechanischen Kennwerte der natürlichen Gläser und den Modellgläsern ZK und K nicht nur auf die höheren Zahlenwerte der Gesamtbindungsenergie zurückgeführt werden. Deshalb muß geschlußfolgert werden, daß zusätzliche inhärente Eigenschaften der natürlichen Gläser die experimentellen Zahlenwerte beeinflussen müssen. Die Wirkung inhärenter Eigenschaften auf die Zahlenwerte der experimentellen Vickers-Härte und den experimentellen reduzierten Elastizitätsmodul des UCI-Verfahrens konnten bereits nachgewiesen werden (Abschnitt 4.4.5).

#### **4.4.8 Besondere inhärente Eigenschaften der Obsidiane und des Tektits**

Beispielsweise wurden nach [71] für Natriumsilicatgläser mit Wassergehalten von 0,035 Mol-% Zahlenwerte des Spannungsintensitätsfaktors von  $1,8 \text{ MN m}^{-3/2}$  ermittelt. Die Zahlenwerte dieser Gläser im wasserfreien Zustand betrugen dagegen nur  $1,2 \text{ MN m}^{-3/2}$ . Dies deutet auf eine direkte Proportionalität zwischen dem Spannungsintensitätsfaktor sowie dem Wassergehalt der Gläser hin. Für die Obsidiane können Wassergehalte von etwa 1,5 Mol-% und für den Tektit von etwa 0,1 Mol-% abgeschätzt werden (Abschnitt 4.4.5). Neben der höheren Gesamtbindungsenergie der natürlichen Gläser kann zusätzlich deren Wassergehalt als weitere Ursache für die hohen Zahlenwerte der experimentellen bruchmechanischen Kennwerte im Vergleich zu den Modellgläsern angenommen werden. Eine direkte Proportionalität zwischen dem Wassergehalt und den Zahlenwerten des Spannungsintensitätsfaktors wurde auch von McMillan u.a. [101] und Soga [102] festgestellt. Die Zunahme des Zahlenwertes des Spannungsintensitätsfaktors wird dabei prinzipiell auf eine Verringerung der Bindungsfestigkeit in der Glasstruktur durch den Einfluß des Wassers zurückgeführt. Bei einer mechanischen Beanspruchung erfolgt im ersten Schritt ein Abbau der Spannungen durch die erleichterte Verformbarkeit der Bindungen. Dies führt beispielsweise auch zu einer Verringerung der experimentellen Zahlenwerte der Vickers-Härte (Abschnitt 4.4.5). Gleichzeitig steigt der Zahlenwert der kritischen Spannung, bei welcher der Bruch des Materials eintritt. Dies wird auch von Takata u.a. [93] bestätigt. Bei der Beanspruchung wasserfreier  $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ -Gläser mit einem Vickers-Eindringkörper und einer Prüfkraft von etwa 16 N trat bei jeder Einzelprüfung ein vollständig ausgebildetes Radialrißsystem auf. Bei einem Wassergehalt von etwa 5 Ma-% dieser Gläser, erfolgte die Radialrißbildung erst bei einer Prüfkraft von etwa 21 N. Dies bedeutet eine Zunahme der Prüfkraft um etwa 30 %. Das Ergebnis korreliert mit der Beobachtung aus den Vorversuchen, daß eine Radialrißbildung bei den Obsidianen erst bei einer Prüfkraft von 9,81 N erreicht

werden konnte. Bei den Modellgläsern tritt dagegen die Radialrißbildung schon bei einer Prüfkraft von 3,0 N auf (Abbildungen 8 und 9). Mit der Wirkung des Wassergehaltes kann weiterhin auch erklärt werden, warum bei den Pechsteinproben PG 1 und PG 2 auch mit einer Prüfkraft von 9,81 N keine bzw. nur vereinzelt unvollständig ausgebildete Radialrißsysteme erzeugt werden konnten. Die Wassergehalte der Pechsteinproben PG 1 und PG 2 betragen etwa 20 Mol-% bzw. 8 Mol-%. Bedingt durch die hohen Wassergehalte konnte bei einer Prüfkraft von 9,81 N nicht in jedem Fall der kritische Wert der Spannung erreicht werden, bei welchem der Bruch der Pechsteine eintritt. Am Beispiel der Obsidianprobe OAG zeigt die Abbildung 37a, daß auch bei diesen Proben der natürlichen Gläser nicht in jedem Fall eine Radialrißbildung bei einer Prüfkraft von 9,81 N auftrat. Teilweise entstanden nur Ringrisse (Abbildung 37b). Ringrisse werden typischerweise bei Kieselglas beobachtet oder bei der Beanspruchung von Gläsern mit kugelförmigen Eindringkörpern. Dies ist ein weiterer Hinweis darauf, daß auch in den Obsidianproben Eigenschaftsgradienten auftreten. Das Fehlen von Radialrissen deutet beispielsweise auf eine ungleichmäßige Verteilung des Wassers hin. Im Fall der Ringrisse sind lokale Unterschiede in der  $\text{SiO}_2$ -Konzentration wahrscheinlich.

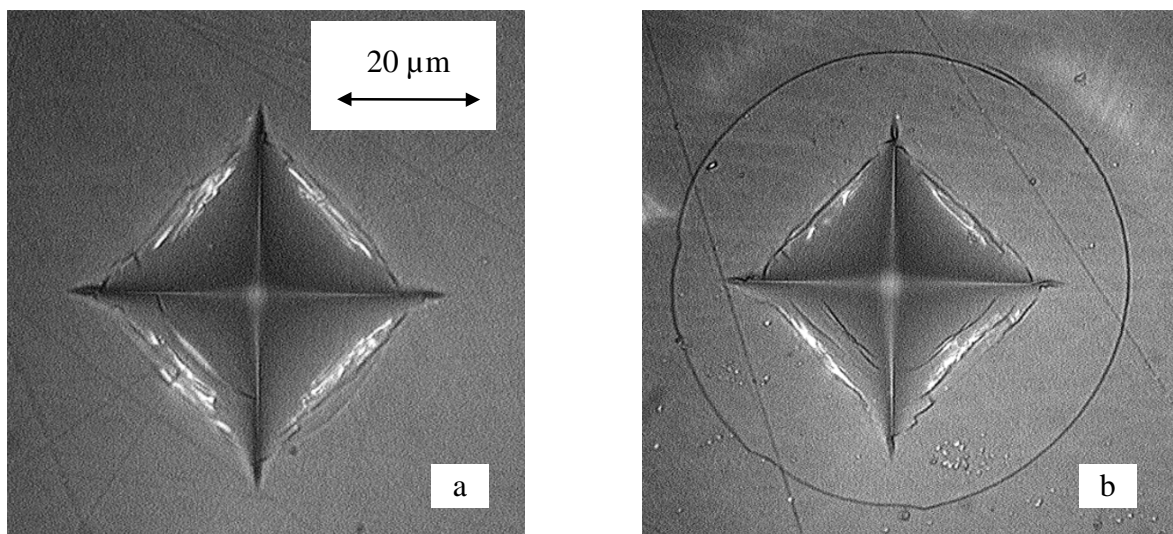


Abbildung 37. Obsidianprobe OAG nach Beanspruchung mit dem Vickers-Eindringkörper und einer Prüfkraft von 9,81 N (a und b gleicher Maßstab)

Prinzipiell bleibt unklar, warum beispielsweise zwischen den Zahlenwerten des experimentellen Spannungsintensitätsfaktors der Obsidiane (Tabelle 27, Abbildung 36) Unterschiede bestehen, obwohl die Zahlenwerte der Gesamtbindungsenergie oder der abgeschätzte Wassergehalt vergleichbar sind. Auch zeigt die Tektitprobe TI die höchsten Zahlenwerte der experimentellen bruchmechanischen Kennwerte der natürlichen Gläser, obwohl im Vergleich zu den Obsidianen der Wassergehalt deutlich geringer abgeschätzt wurde. Dagegen ist der Zahlenwert der Gesamtbindungsenergie nur

geringfügig höher. Beispielsweise steht dies im Gegensatz zur festgestellten Proportionalität zwischen den Zahlenwerten der bruchmechanischen Kennwerte und dem Wassergehalt bei technisch erzeugten Gläsern [71, 93, 101, 102]. Zum Nachweis der Signifikanz der Unterschiede zwischen den Mittelwerten der experimentellen Spannungsintensitätsfaktoren  $K_{Ic}$  wurde deshalb ein Test, auf der Basis der t-Verteilung durchgeführt. Die Irrtumswahrscheinlichkeit  $\alpha$  betrug 5 %. Nach Feststellung der Gleichheit der empirischen Streuungen wurde im Fall der Obsidianproben OAR 1 und OAR 3 der Zahlenwert der kritischen Größe  $t_{\alpha;18}$  mit 1,73 berechnet. Dieser Zahlenwert ist kleiner im Vergleich zur Prüfgröße  $t$  mit 3,79. Damit sind die Unterschiede zwischen den Mittelwerten der Spannungsintensitätsfaktoren signifikant. Dies gilt auch für die Proben OAR 1 und OAG ( $t_{\alpha;18} = 1,73 < t = 5,40$ ). Daraus kann geschlußfolgert werden, daß auch die Unterschiede zwischen den Mittelwerten der Spannungsintensitätsfaktoren der Obsidianprobe OAR 1 und der Obsidianprobe OTR bzw. dem Tektit TI signifikant sind. Sind die Unterschiede in den Zahlenwerten der Spannungsintensitätsfaktoren signifikant, müssen bisher noch nicht berücksichtigte inhärente Eigenschaften der natürlichen Gläser wirken. Die Abbildung 38 zeigt die graphische Darstellung des Quotienten  $H_{RR}$  für die natürlichen Gläser (Tabelle 27) und das Modellglas LaK, als Ausnahme unter den Modellgläsern (Abschnitt 4.4.7). In der Abbildung 38 ist zu erkennen, daß deutliche Unterschiede in der Häufigkeit des Auftretens des vollständig ausgebildeten Radialrißsystems zwischen dem Modellglas LaK und den natürlichen Gläsern bestehen. Unterschiede bestehen auch innerhalb der Gruppe der Obsidiane.

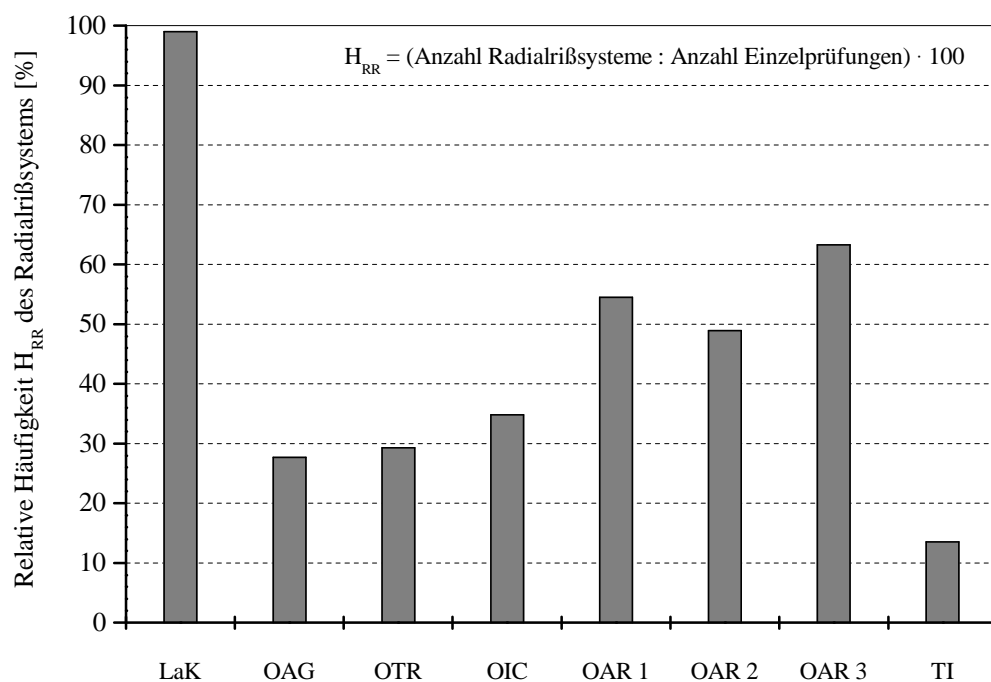


Abbildung 38. Relative Häufigkeit  $H_{RR}$  des vollständig ausgebildeten Radialrißsystems

Ein Zahlenwert des Quotienten  $H_{RR}$  von etwa 100 % für das Modellglas LaK zeigt an, daß nur bei einer Prüfung kein vollständig ausgebildetes Radialrißsystem auftrat. Zur Veranschaulichung der verschiedenen Formen der Radialrißsysteme wurde das vollständig ausgebildete Radialrißsystem am Beispiel der Obsidianprobe OAR 3 in der Abbildung 39 dargestellt. Ebenfalls am Beispiel der Obsidianprobe OAR 3 zeigt die Abbildung 40 ein typisches unregelmäßiges Radialrißsystem.

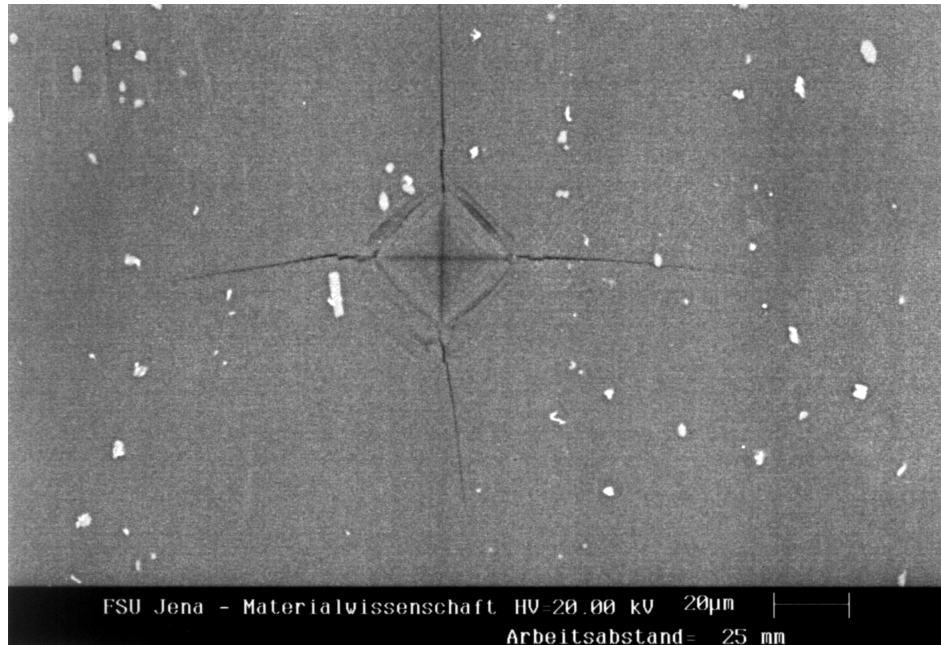


Abbildung 39. Vollständig ausgebildetes Radialrißsystem am Beispiel der Obsidianprobe OAR 3

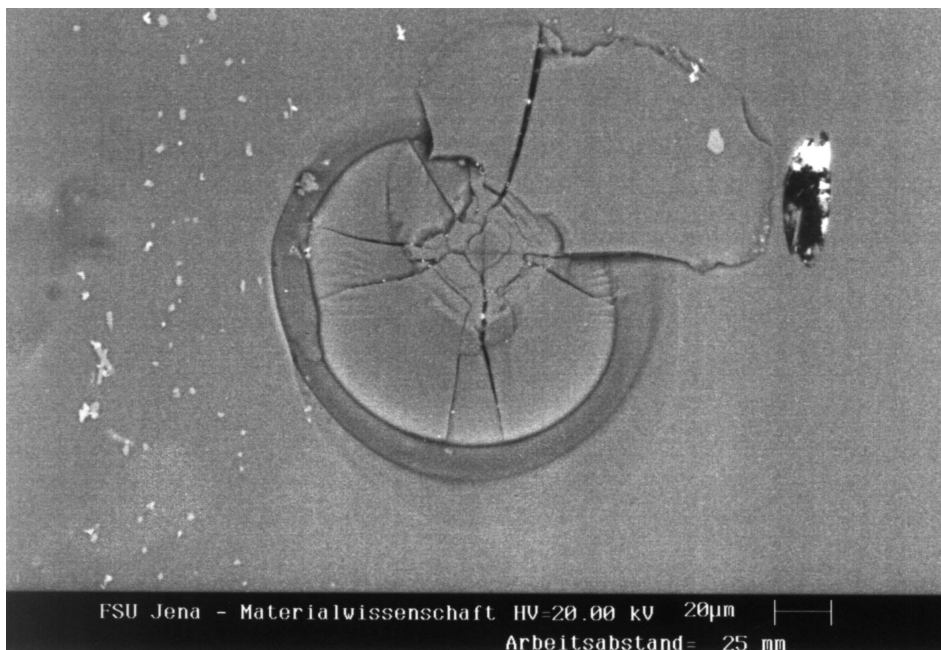


Abbildung 40. Typisches unregelmäßiges Radialrißsystem am Beispiel der Obsidianprobe OAR 3

Im Vergleich aller natürlichen Gläser trat im günstigsten Fall bei der Obsidianprobe OAR 3 bei etwa 63 % aller Eindrücke ein vollständig ausgebildetes Radialrißsystem auf (Abbildung 39). Besonders gering ist der Zahlenwert des Quotienten  $H_{RR}$  mit etwa 13 % für die Tektitprobe TI. Geringe Zahlenwerte wurden ebenfalls für die Obsidianproben OAG und OTR berechnet. In diesem Zusammenhang fällt auf, daß für diese Proben sowie die Tektitprobe TI die höchsten Zahlenwerte der experimentellen bruchmechanischen Kennwerte aller natürlichen Gläser ermittelt wurden (Tabelle 27).

Aus der Literatur ist bekannt, daß bei spröden Materialien der Zahlenwert des Spannungsintensitätsfaktors sowie die Form der Ausbildung des Radialrißsystems signifikant durch inhärente Spannungen beeinflusst wird. Marshall und Lawn [103] untersuchten beispielsweise Kalk-Soda-Glas mittels des ICL-Verfahrens. Das Glas lag dabei in unterschiedlichen Kühlzuständen vor. Die Ergebnisse bestätigten die signifikante Abhängigkeit des Zahlenwertes des Spannungsintensitätsfaktors vom jeweiligen Kühlzustand. Die niedrigsten Zahlenwerte wurden dabei für den feingekühlten Zustand ermittelt. Die höchsten Zahlenwerte traten dagegen dann auf, wenn das Kalk-Soda-Glas nicht in diesem Zustand vorlag. Als Ursache für dafür konnten mittels optischer Spannungsmessungen gleichmäßige Druckspannungen nachgewiesen werden. Die Zahlenwerte lagen in einer Größenordnung von etwa 130 MPa. Diese gleichmäßigen Druckspannungen erhöhen den Widerstand des Glases gegenüber einer Ausbreitung von Rissen. Die damit verbundene Verkürzung der Rißlängen im Vergleich zum spannungsarmen Zustand des Glases führt zu einem Anstieg des Zahlenwertes des Spannungsintensitätsfaktors. In der Folge steigt beispielsweise auch der Zahlenwert der Bruchenergie. Gleichmäßige Zugspannungen setzen dagegen den Widerstand des Glases gegen eine Rißausbreitung herab. Die Risse werden länger und der Zahlenwert des Spannungsintensitätsfaktors sowie der Bruchenergie nimmt ab. Bestätigt wurde dies durch bruchmechanische Untersuchungen mittels des ICL-Verfahrens auch für verschiedenen Glaskeramiken und Oxidkeramiken in [104]. Prinzipiell gelten die Zusammenhänge jedoch nur für gleichmäßige Spannungszustände. Liegen diese in der Probe vor, wird nur die Rißlänge und nicht aber die Form der Ausbildung des Radialrißsystems beeinflußt.

Bezogen auf die Ergebnisse der bruchmechanischen Untersuchung der natürlichen Gläser kann deshalb begründet angenommen werden, daß neben der relativ hohen Gesamtbindungsenergie und dem Wassergehalt zusätzlich lokal begrenzte Druckspannungen zu den hohen Zahlenwerten des Spannungsintensitätsfaktors bei den Obsidianen führen. Dies betrifft insbesondere die Proben OAG und OTR. Bei der Tektitprobe dagegen überwiegt, neben der hohen Gesamtbindungsenergie, der Einfluß der lokal begrenzten Druckspannungen. Die im Vergleich zu den Modellgläsern jedoch große Anzahl unregelmäßiger Rißsysteme bei allen natürlichen Gläsern (Abbildung 38) deutet darauf hin, daß keine gleichmäßigen Spannungszustände vorliegen. Wegen der definierten Schmelz- und Kühl-

bedingungen kann bei den Modellgläsern von einem hohen Grad an Homogenität sowie von einem spannungsarmen Zustand ausgegangen werden. Prinzipiell entsteht das vollständig ausgebildete Radialrißsystem. Ausgehend von der Genese der natürlichen Gläser können derartig definierte Zustände nicht vorausgesetzt werden (Abschnitt 4.4.2). Nach [71] oder [74] führt beispielsweise eine ungenügende Homogenisierung der Schmelze zur Ausbildung von glasigen Inhomogenitäten in Form von Schlieren mit vom Grundglas abweichender chemischer Zusammensetzung. Wegen der unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten des Grundglases und der Schliere sind nach der Abkühlung permanente Spannungen möglich. Auch kristalline Phasen mit vom Grundglas abweichenden Ausdehnungskoeffizienten führen zu Spannungen [105]. Beispielsweise wurde visuell bzw. im mikroskopischen Durchlichtbild bei der Tektitprobe TI ausgeprägte Schlierenbildung festgestellt. In der Abbildung 41 sind diese Schlieren ansatzweise erkennbar (siehe Markierung). Zusätzlich treten Blasen verschiedener Größe auf. Die Gesamtzahl dieser Blasen ist jedoch deutlich geringer im Vergleich zur Wüstenglasprobe LDG (Abbildungen 25 und 26).

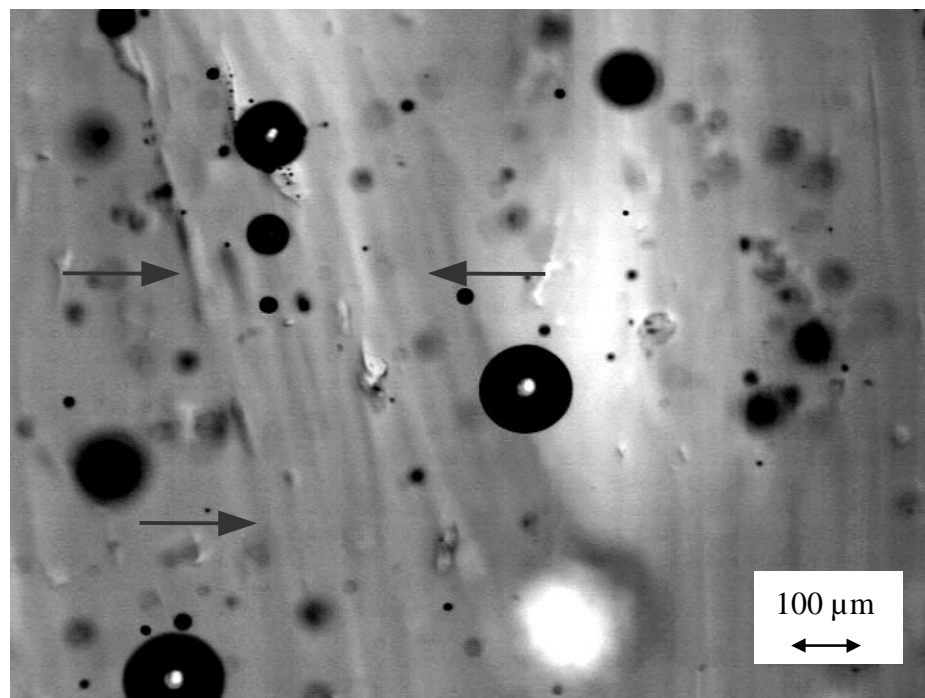


Abbildung 41. Schlieren und Blasen der Tektitprobe TI (Durchlichtaufnahme)

Als Ursache für die Schlieren in der Tektitprobe TI können Temperaturen von etwa 2000° C bei der Tektitgenese [88] sowie eine damit verbundene selektive Verdampfung von chemischen Einzelkomponenten angenommen werden (Abschnitt 4.4.2). Dies ist häufig mit einem lokalen Anstieg der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Konzentration verbunden. In der Folge entstehen schwer lösliche Schlieren. Zusätzlich gilt für alle natürlichen Gläser, daß der Prozeß der Abkühlung als zufällig angenommen werden muß.



Dies kann ebenfalls zu Spannungen führen. Ein Nachweis des realen Spannungszustandes der Proben der natürlichen Gläser beispielsweise mittels optischer Spannungsmessungen ist, wegen deren intensiver Färbung, nicht möglich. Trotzdem kann aus der Bewertung der Ergebnisse der bruchmechanischen Untersuchung abschließend festgestellt werden, daß auch die Zahlenwerte des Spannungsintensitätsfaktors sowie der Bruchenergie der Obsidiane und des Tektits signifikant durch inhärente Eigenschaften beeinflußt werden.

## **5      Schlußbetrachtung**

In dieser Untersuchung konnte nachgewiesen werden, daß der reduzierte Elastizitätsmodul direkt aus der Grundgleichung des UCI-Verfahrens ermittelt werden kann. Prinzipiell sollten mit diesem speziellen Eindruckverfahren noch weitere Materialien untersucht werden. Erste Ergebnisse liegen bereits für verschiedene Nichteisenmetalle, Keramiken und Glaskeramiken vor. Beim UCI-Verfahren wird der reduzierte Elastizitätsmodul lokal ermittelt. Deshalb ist im Vergleich zu den Zahlenwerten der Standardprüfverfahren noch zu verifizieren, ob beispielsweise Korngrenzen, die Phasenverteilung oder herstellungsbedingte Texturen im Gefüge den Zahlenwert des reduzierten Elastizitätsmoduls aus dem UCI-Verfahren signifikant beeinflussen.

Inhärente Eigenschaften der natürlichen Gläser, wie der Wassergehalt bzw. kristalline oder gasförmige Inhomogenitäten, beeinflussen die Zahlenwerte der experimentellen mechanischen oder bruchmechanischen Kennwerte. Wegen der Bedeutung des Wassergehaltes für die Interpretation der experimentellen Ergebnisse sollte dieser, beispielsweise bei den Obsidianen und der Tektitprobe, ebenfalls noch experimentell ermittelt werden. Für die Tektitprobe TI kann im Gegensatz zur Literatur angenommen werden, daß  $[\text{AlO}_4]$ -Tetraeder und  $[\text{AlO}_6]$ -Oktaeder gleichzeitig in der Struktur vorliegen. Zur Verifikation der Richtigkeit dieser Annahme sollten weitere Tektite verschiedener Fundorte untersucht werden. Auch die vermuteten inhärenten Spannungen in der Tektitprobe und den Obsidianproben ergeben Ansatzpunkte für zusätzliche Experimente. Da optische Spannungsmessungen nicht möglich sind, ist die Anwendung röntgenographischer Verfahren zu prüfen. Weiterhin sollte versucht werden, ausgewählte natürliche Gläser bis zur oberen Kühl- oder Entspannungstemperatur zu erwärmen und anschließend definiert abzukühlen. Werden dadurch Spannungen abgebaut, sollte bei einer Prüfung mit dem ICL-Verfahren die Anzahl der vollständig ausgebildeten Radialrißsysteme signifikant zunehmen. Tritt dies nicht auf, können die dann permanenten Spannungen auf die nachgewiesenen glasigen oder kristallinen Inhomogenitäten mit vom Grundglas abweichenden Ausdehnungskoeffizienten zurückgeführt werden.

## 6 Literatur

- [1] Pye, L. D.; O'Keefe, J. A.; Frechette, V. D. (eds.): Natural glasses. *J. Non-Cryst. Solids* **67** (1984) 1-662
- [2] Kontra, J. (ed.): Second Intern. Conference on Natural Glasses. Charles University, Praha 1988
- [3] Bouska, V.: Natural glasses. Ellis Horwood, New York 1993
- [4] Wedepol, K. H.: Die Herstellung mittelalterlicher und antiker Gläser. *Abhandl. Akadem. Wiss. Lit. Mainz Math.-Nat. Klasse* **3** (1993) 1-38
- [5] Bouska, V.; Povondra, P.: Correlation of some physical and chemical properties of moldavites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **28** (1964) 783-791
- [6] Ericson, J. E.; Makishima, A.; Mackenzie, J. D.; Berger, R.: Chemical and physical properties of obsidian: A natural occurring glass. *J. Non-Cryst. Solids* **17** (1975) 129-142
- [7] Gerth, U.; Schnapp, J. D.: Investigation of mechanical properties of natural glasses using indentation methods. *Chemie der Erde* **56** (1996) 398-403
- [8] Blumenauer, H.: Werkstoffprüfung. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, Stuttgart 1994
- [9] Ainsworth, L.: The diamond pyramidal hardness of glass in relation to the strength and structure of glass. *J. Soc. Glass Technol.* **38** (1954) 479-547
- [10] Petzold, A.; Wishmann, F. G.; v. Kamptz, H.: Die Mikroindruckhärte einiger Silikatgläser und ihre atomistische Deutung. *Glastechn. Ber.* **34** (1961) 56-71
- [11] Lawn, B. R.; Howes, V. R.: Elastic recovery at hardness indentations. *J. Mater. Sci.* **16** (1981) 2745-2752
- [12] Marshall, D. B.; Noma, T.; Evans, A. G.: A simple method for determining elastic-modulus-to-hardness ratio using Knoop indentation measurements. *J. Am. Ceram. Soc.* **65** (1982) C175-C176
- [13] Evans, A. G.; Charles, E. A.: Fracture toughness determinations by indentation. *J. Am. Ceram. Soc.* **59** (1976) 371-372
- [14] Cook, R. F.; Pharr, G. M.: Direct observations and analysis of indentation cracking in glasses and ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* **73** (1990) 787-817
- [15] Tabor, D.: The hardness of solids. *Rev. Phys. Technol.* **1** (1970) 145-179
- [16] McCollm, I. J.: Ceramic hardness. Plenum Press, New York, London 1992
- [17] ASTM E 384: Standard test methods for microhardness of materials. 1984
- [18] Fröhlich, F.; Grau, P.; Gellmann, W.: Performance and analysis of recording microhardness tests. *Phys. Stat. Sol. (a)* **42** (1977) 79-89

- [19] Dengel, D.; Kroeske, E.: Vorlastfreie digitale Härtemessung mit dem Vickers-Eindringkörper zur Ermittlung der Härtekennzahl unter Last. VDI-Ber. **308** (1978) 63-69
- [20] Doerner, M. F.; Nix, W. D.: A method for interpreting the data from depth-sensing indentation instruments. J. Mater. Res. **1** (1986) 601-609
- [21] Scheer, C.; Olaf, J. M.: Experimentelle Mikroindruckuntersuchungen zur Analyse der mechanischen Eigenschaften von Schichtsystemen. IWM-Bericht W 6/93, Freiburg 1993
- [22] Grau, P.; Berg, G.; Dengel, D.: Vickers-Härte richtig messen - Einfluß von Spitzenfehlern des Eindringkörpers auf die Prüfkraftabhängigkeit der Härte. Materialprüfung **35** (1993) 339-342
- [23] Heermant, C.; Dengel, D.: Klassische Werkstoffkennwerte abschätzen. Materialprüfung **38** (1996) 374-378
- [24] Chudoba, T.: Registrierende Härtemessung. Materialprüfung **39** (1997) 357-361
- [25] Weiß, H.-J.: Universalhärte. Materialprüfung **39** (1997) 368-373
- [26] Kleesattel, C.: Resonant sensing devices. U.S. Patent No. 3 153 388, November 1961
- [27] Kleesattel, C.; Gladwell, G. M. L.: The contact impedance method-1. Ultrasonics **7** (1968) 175-180
- [28] Gladwell, G. M. L.; Kleesattel, C.: The contact impedance method-2. Ultrasonics **10** (1968) 244-251
- [29] Kiesling, J.; Weiler, W.; Winkler, I.: Das UCI-Verfahren - ein automatisiertes Härteprüfverfahren nach Vickers unter Prüfkraft. VDI-Ber. **583** (1986) 371-391
- [30] Schiller, J.; Halim, A.: Materialprüfung nach dem UCI-Verfahren in einer Härteprüfstation. VDI-Ber. **804** (1990) 129-140
- [31] Tietz, H.-D.: Technische Keramik. VDI-Verlag, Düsseldorf 1994
- [32] Schnapp, J. D.; Hintz, J.; Tietze, M.: Das UCI-Verfahren - eine Methode zur Untersuchung spröder Materialien. VDI-Ber. **1194** (1995) 161-168
- [33] Timoshenko, S.; Goodier, J. N.: Theory of elasticity. McGraw-Hill, London 1951
- [34] Hertz, H.: Über die Berührung fester elastischer Körper. Jour. reine u. angewandte Mathematik **92** (1882) 156-171
- [35] Argon, A. S.; Hori, Y.; Orowan E.: Indentation toughness of glass. J. Am. Ceram. Soc. **43** (1960) 86-96
- [36] Hahn, H. G.: Elastizitätstheorie. B. G. Teubner Verlag, Stuttgart 1985
- [37] Sneddon, I. N.: The relation between load and penetration in the axisymmetric Boussinesq problem for a punch of arbitrary profile. Int. J. Eng. Sci. **3** (1965) 47-57

- [38] Sneddon, I. N.: Boussinesq's problem for a rigid cone. Proc. Camb. Phil. Soc. **44** (1948) 492-507
- [39] Hill, R.; Lee, E. H.; Tupper S. T.: The theory of wedge indentations of ductile materials. Proc. Royal Soc. **A 188** (1947) 273-289
- [40] Mulhern, T. O.: The deformation of metals by Vickers-type pyramidal indenters. J. Mech. Phys. Solids **7** (1959) 85-96
- [41] Marsh, D. M.: Plastic flow in glass. Proc. Royal Soc. **A 279** (1964) 420-439
- [42] Peter, K.: Sprödbbruch und Mikroplastizität von Glas in Eindruckversuchen. Glastechn. Ber. **37** (1964) 333-345
- [43] Ernsberger, F. M.: Role of densification in deformation of glasses under point loading. J. Am. Ceram. Soc. **51** (1968) 545-547
- [44] Johnson, K. L.: The correlation of indentation experiments. J. Mech. Phys. Solids **18** (1970) 115-126
- [45] Chiang, S. S.; Marshall, D. B.; Evans, A. G.: The response of solids to elastic-plastic indentation. J. Appl. Phys. **53** (1982) 298-311
- [46] Tanaka, K.: Elastic/plastic indentation hardness and indentation fracture toughness: The inclusion core model. J. Mater. Sci. **22** (1987) 1501-1508
- [47] Olaf, J. M.: Ein Verfahren zur Bewertung des mechanischen Verhaltens von Randschichten. Dissertation, Albert-Ludwig-Universität Freiburg 1992
- [48] Taube, K.: Untersuchung der mechanischen Eigenschaften von dünnen Schichten mit einer Ultramikro-Eindruckmethode. VDI-Fortschrittsberichte Reihe 18, Nr. 102, VDI-Verlag, Düsseldorf 1991
- [49] Loubet, J. L.; Georges, J. M.; Meille, G.: Vickers indentation curves of elastoplastic materials. ASTM Special Technical Publications, Am. Soc. for Testing and Materials **889** (1986) 72-99
- [50] Vlassak, J. J.; Nix, W. D.: Measuring the elastic properties of anisotropic materials by means of indentation experiments. J. Mech. Phys. Solids **42** (1994) 1223-1245
- [51] Oliver, W. C.; Pharr, G. M.: An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. J. Mater. Res. **7** (1992) 1564-1583
- [52] Gubicza, J.; Juhasz, A.; Tasnadi, P.; Arato, P. ; Vörös, G.: Determination of the hardness and elastic modulus from Vickers indentation testing. J. Mater. Sci. **31** (1996) 3109-3114
- [53] Dietz, M.; Tietz, H.-D.; Bühling, L.: Charakterisierung des Bruchverhaltens. 3. Kolloquium Qualitätssicherung durch Werkstoffprüfung, DGZfP-Berichtsband **39** (1994) 237-246
- [54] Bückle, H.: Mikrohärte und Struktur. VDI-Ber. **160** (1972) 5-24

- [55] Meyer, R.; Aberle, W.: Die Diagonalen federn nicht zurück - Ein Beitrag zur Härtemessung nach Vickers. *Materialprüfung* **34** (1992) 88-90
- [56] Schnapp, J. D.; Gerth, U.; Sommer, J.: Ermittlung elastischer Materialkennwerte mit dem UCI-Verfahren. *Seminar Zerstörungsfreie Materialcharakterisierung, DGZfP-Berichtsband* **56** (1996) 151-157
- [57] King, R. B.: Elastic analysis of some punch problems for a layered medium. *Int. J. Solids Structures* **23** (1987) 1657-1664
- [58] Hendrix, B. C.: The use of shape correction factors for elastic indentation measurements. *J. Mater. Res.* **10** (1995) 255-257
- [59] Krautkrämer, J.; Krautkrämer, H.: *Werkstoffprüfung mit Ultraschall*. Springer Verlag, Berlin, New York, Tokio 1986
- [60] Wrobel, G.; Sommer, J.: Persönliche Mitteilung. Krautkrämer GmbH & CO., Hürth 1996
- [61] Anstis, G. R.; Chantikul, P.; Lawn, B. R.; Marshall, D. B.: A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: I, Direct crack measurements. *J. Am. Ceram. Soc.* **64** (1981) 533-538
- [62] Dukino, R. D.; Swain, M. V.: Comparison measurement of indentation fracture toughness with Berkovich and Vickers indenters. *J. Am. Ceram. Soc.* **75** (1992) 3299-3304
- [63] Boccaccini, A. R.; Janczak, J.: Experimentelle Verifizierung einer neuen Modellgleichung für die Vorhersage des Elastizitätsmoduls eines Verbundwerkstoffes. *Mat.-wiss. u. Werkstofftech.* **25** (1994) 451-456
- [64] Nölle, G.: *Technik der Glasherstellung*. Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1977
- [65] Volf, M. B.: *Mathematical approach to glass*. Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, Tokio 1988
- [66] Makishima, A.; Mackenzie, J. D.: Direct calculation of Young`s modulus of glass. *J. Non-Cryst. Solids* **12** (1973) 35-45
- [67] Makishima, A.; Mackenzie, J. D.: Calculation of bulk modulus, shear modulus and Poisson`s ratio of glass. *J. Non-Cryst. Solids* **17** (1975) 147-151
- [68] Yamane, M.; Mackenzie, J. D.: Vicker`s hardness of glass. *J. Non-Cryst. Solids* **15** (1974) 153-164
- [69] Schrimpf, C.; Frischat, G. H.: Property-composition-relations of N<sub>2</sub>-containing Na<sub>2</sub>O-CaO-SiO<sub>2</sub> glasses. *J. Non-Cryst. Solids* **56** (1983) 153-160
- [70] Coon, D. N.; Weidner, J. R.: Elastic moduli of Y-Al-Si-N glasses. *J. Non-Cryst. Solids* **116** (1990) 201-205
- [71] Scholze, H.: *Glas*. Springer Verlag, Berlin, New York, Tokio 1988

- [72] Kühne, K.: Werkstoff Glas. Akademie-Verlag, Berlin 1976
- [73] Petzold, A.; Hinz, W.: Silikatchemie. Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1976
- [74] Petzold, A.: Anorganisch-nichtmetallische Werkstoffe. Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1981
- [75] Vogel, W.: Glaschemie. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokio 1992
- [76] Optisches Glas, Katalog Schott Glaswerke Mainz, Ausgabe 1992
- [77] Sanditov, D. C.: Über die Härte und Transformationstemperatur anorganischer Gläser (Orig. russ.). Physik und Chemie des Glases **1** (1977) 14-19
- [78] Frischat, G. H.; Am Wege, M.; Beier, W.; Weeks, R. A.: Homogeneity of Libyan desert glasses. J. Non-Cryst. Solids **179** (1994) 309-315
- [79] Frischat, G. H.; Heide, G.; Müller, B.; Weeks, R. A.: Mystery of the Libyan desert glasses. Phys. Chem. Glasses **42** (2001) 179-183
- [80] Leschik, M.; Heide, G.; Frischat, G. H.: Glastechnische Untersuchungen am Meißner Pechstein. 74. Glastechnische Tagung, Ulm 2000
- [81] Jentsch, F.: Zur Minerogenie glasiger Subsequenzvulkanite im sächsischen Raum. Freiburger Forschungsheft C 361, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1981
- [82] Heide, K.; Heide, G.; Kloess, G.: Glass chemistry of tektites. Planetary Space Sci. **49** (2001) 761-843
- [83] Lawn, B. R.; Fuller, E. R.: Equilibrium penny-like cracks in indentation fracture. J. Mater. Sci. **10** (1975) 2016-2024
- [84] Sherman, D.; Brandon, D.: Mechanical properties of hard materials and their relation to microstructure. Advanced Eng. Mater. **1** (1999) 161-181
- [85] Lange, J.-M.; Heide, K.: Pitchstone, rhyolite and kaolin near Meißen, Saxony. Chemie der Erde **56** (1996) 511-521
- [86] Weeks, R. A.; Underwood, J. R.; Giegengack R.: Libyan desert glass: A review. J. Non-Cryst. Solids **67** (1984) 593-619
- [87] Heide, G.; Kletti, H.; Frischat, G. H.: Glastechnische Untersuchungen an einem massigen Obsidianstrom. 75. Glastechnische Tagung, Wernigerode 2001, Berichtsband S. 40
- [88] Heide, G.; Müller, B.; Klöß, G.; Moseler, D.: Strukturelle Klassifikation natürlicher Gläser. FA I „Physik und Chemie des Glases“ der DGG, Würzburg 2001
- [89] Dengel, D.: Genauigkeit von Werkstoffprüfergebnissen. Materialprüfung **39** (1997) 190-195
- [90] Kloess, G.; Gerth, K.; Heide, K.: Die Massendichte getemperter Obsidiane - ein genetischer Indikator. Beiheft European J. Mineral. **9** (1997) 194
- [91] Gerth, K.: Persönliche Mitteilung. Institut für Geowissenschaften der FSU Jena, 1997

- [92] Heide, G.; Müller, B.: Struktur und Eigenschaften wasserhaltiger silikatischer Gläser. XX. Arbeitstagung „Nichtkristalliner und partiellkristalliner Strukturen“ der DGK, Wolfersdorf 1999
- [93] Takata, M.; Tomozawa, M.; Watson, E. B.: Effect of water content on mechanical properties of Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> glasses. J. Am. Ceram. Soc. **65** (1982) C156-C157
- [94] Wu, C. K.: Stable silicat glasses containing up to 10 weight percent of water. J. Non-Cryst. Solids **41** (1980) 381-398
- [95] Appen, A. A.: Die Alumoboronomalie einiger Eigenschaften der Silikatgläser. Glastechn. Ber. **32 K** (1959) VI/23-VI/31 (Sonderband V. Intern. Glaskongreß)
- [96] McDowell, J. F.; Beall G. H.: Immiscibility and crystallization in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> glasses. J. Am. Ceram. Soc. **52** (1969) 17-25
- [97] Wanner, A.: Statische und dynamische Methoden zur Bestimmung der elastischen Kennwerte keramischer Konstruktionswerkstoffe. S. 31-42; In: Grathewohl, G. (Hrsg.): Mechanische Eigenschaften keramischer Konstruktionswerkstoffe. DGM Informationsgesellschaft Verlag, Oberursel 1993
- [98] Hornbogen, E.: Werkstoffe. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokio 1994
- [99] Arora, A.; Marshall, D. B.; Lawn, B. R.: Indentation deformation/fracture of normal and anomalous glasses. J. Non-Cryst. Solids **31** (1979) 415-428
- [100] Mencik, J.: Strength and fracture of glass and ceramics. Elsevier, Amsterdam, New York, Tokio 1992
- [101] McMillan, P. W.; Chlebnik, A.: The effect of hydroxyl ion content on the mechanical and other properties of soda-lime-glasses. J. Non-Cryst. Solids **38-39** (1980) 509-514
- [102] Soga, N.: Elastic moduli and fracture toughness of glass. J. Non-Cryst. Solids **73** (1985) 305-313
- [103] Marshall, D. B.; Lawn, B. R.: An indentation technique for measuring stresses in tempered glass surfaces. J. Am. Ceram. Soc. **60** (1977) 86-87
- [104] Ponton, C. B.; Rawlings, R. D.: Dependence of the Vickers indentation fracture toughness on surface crack length. Brit. Ceram. Trans. J. **88** (1989) 83-90
- [105] Weidong, S.; James, P. F.: Fracture toughness of CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses and glass-ceramics determined by indentation. J. Mater. Sci. **29** (1994) 824-829

## Anhang A. Symbole und Konventionen

### Symbole

$A_K$	- Bezugskontaktfläche Eindringkörper - Prüfmaterial	$[mm^2]$
$A_{OF}$	- Kontaktoberfläche des Vickers-Eindringkörpers	$[mm^2]$
$A_P$	- Projizierte Kontaktfläche des Vickers-Eindringkörpers	$[mm^2]$
$A_S$	- Kontaktfläche des kreisförmigen Stempels nach Sneddon [37]	$[mm^2]$
$c$	- Formfaktor des Vickers-Eindringkörpers der Universalhärte	$[-]$
$C_{KG}$	- Empirische Konstante der Härtegleichung des MMY-Modells	$[-]$
$c_{RR}$	- Radialrißlänge des ICL-Verfahrens	$[mm]$
$c_V$	- Empirischer Korrekturparameter des Vickers-Eindringkörpers	$[-]$
$d_K$	- Arithmetischer Mittelwert der Diagonalenlänge	$[mm]$
$d_S$	- Durchmesser kreisförmiger Stempel nach Sneddon [37]	$[mm]$
$E$	- Elastizitätsmodul	$[GPa]$
$E_{MMY}$	- Elastizitätsmodul des MMY-Modells	$[GPa]$
$E_R$	- Elastizitätsmodul aus Regression	$[GPa]$
$E_{red}$	- Reduzierter Elastizitätsmodul aus $E/(1-\nu^2)$	$[GPa]$
$E_{redR}$	- Reduzierter Elastizitätsmodul aus Regression	$[GPa]$
$e_{v,G}$	- Gesamtbindungsenergie des MMY-Modells	$[GPa]$
$\varepsilon\%$	- Mittlerer prozentualer Fehler	$[\%]$
$F$	- Prüfkraft auf den Eindringkörper	$[N]$
$f$	- Frequenz	$[Hz]$
$f_0$	- Nullfrequenz des Schwingstabes der UCI-Sonde	$[Hz]$
$f\%$	- Prozentualer Fehler	$[\%]$
$\Delta f$	- Differenzfrequenz des UCI-Verfahrens	$[Hz]$
$\Phi$	- Schwingungsterm des UCI-Verfahrens	$[-]$
$\Phi_{MMY}$	- Relativer Bindungsfaktor des MMY-Modells	$[-]$
$G$	- Schermodul	$[GPa]$
$G_{MMY}$	- Schermodul des MMY-Modells	$[GPa]$
$G_R$	- Schermodul aus Regression	$[GPa]$
$G_{Ic}$	- Kritische Bruchenergie	$[N\ m^{-1}]$
$H_{RR}$	- Quotient (Anzahl Radialrißsysteme : Anzahl Prüfeindrücke) · 100	$[\%]$
$H_U$	- Universalhärte	$[GPa]$
$H_{Upl}$	- Plastische Universalhärte	$[GPa]$
$H_V$	- Klassische Vickers-Härte	$[GPa]$
$H_{VMMY}$	- Vickers-Härte des MMY-Modells	$[GPa]$
$H_{VR}$	- Vickers-Härte aus Regression	$[GPa]$
$K$	- Kompressionsmodul	$[GPa]$
$K_{MMY}$	- Kompressionsmodul des MMY-Modells	$[GPa]$
$K_R$	- Kompressionsmodul aus Regression	$[GPa]$



## Fortsetzung Symbole

<b>K<sub>Ic</sub></b>	- Kritischer Spannungsintensitätsfaktor	[MN m <sup>-3/2</sup> ]
<b>K<sub>UCI</sub></b>	- Konstante UCI-Prüfgerät	[-]
<b>m</b>	- Numerischer Faktor des Vickers-Eindringkörpers	[-]
<b>m<sub>0</sub></b>	- Probenmasse an Luft	[g]
<b>n</b>	- Anzahl	[-]
<b>v</b>	- Poisson-Zahl	[-]
<b>v<sub>MMY</sub></b>	- Poisson-Zahl des MMY-Modells	[-]
<b>v<sub>R</sub></b>	- Poisson-Zahl aus Regression	[-]
<b>q<sub>e</sub></b>	- Elastische Kontaktnachgiebigkeit nach Sneddon	[mm N <sup>-1</sup> ]
<b>q<sub>s</sub></b>	- Statische Kontaktnachgiebigkeit des Schwingstabes der UCI-Sonde	[mm N <sup>-1</sup> ]
<b>q<sub>UCI</sub></b>	- Dynamische Kontaktnachgiebigkeit des UCI-Verfahrens	[mm N <sup>-1</sup> ]
<b>r<sub>K</sub></b>	- Radius der Kontaktfläche zylindrischer Stempel - Prüfmaterial	[mm]
<b>R<sub>a</sub></b>	- Arithmetischer Rauigkeitskennwert	[μm]
<b>R<sub>xy</sub></b>	- Regressionskoeffizient	[%]
<b>r<sub>xy</sub></b>	- Korrelationskoeffizient	[%]
<b>ρ</b>	- Dichte	[g cm <sup>-3</sup> ]
<b>S<sub>T</sub></b>	- Kontaktsteifigkeit aus Tangente der Universalhärte	[N mm <sup>-1</sup> ]
<b>W</b>	- Hälfte der Weite des Vertrauensbereiches	
<b>w</b>	- Verschiebung der Universalhärte	[mm]
<b>w<sub>ire</sub></b>	- Irreversible Verschiebung der Universalhärte	[mm]
<b>w<sub>st</sub></b>	- Verschiebung der ebenen Oberfläche des Prüfmaterials	[mm]
<b>v<sub>long</sub></b>	- Geschwindigkeit der Longitudinalwelle Ultraschall	[m s <sup>-1</sup> ]
<b>v<sub>trans</sub></b>	- Geschwindigkeit der Transversalwelle Ultraschall	[m s <sup>-1</sup> ]
<b>v</b>	- Empirischer Variationskoeffizient	[%]
<b>V<sub>t,G</sub></b>	- Gesamtpackungsdichte des MMY-Modells	[-]

## Konventionen

Die Berechnungen zu den elastischen Kennwerten aus dem Ultraschall-Impuls-Laufzeit-Verfahren, zum reduzierten Elastizitätsmodul des UCI-Verfahrens sowie zu den mechanischen Kennwerten mittels des MMY-Modells erfolgten mit der Software MICROSOFT®EXCEL 97 (Fa. Microsoft). Alle Berechnungen wurden unter der Option „Genauigkeit wie angezeigt“ durchgeführt. Damit sollen Fehler durch verschiedene Rundungsalgorithmen vermieden werden. Entsprechend der verwendeten Option sind deshalb alle Eingangsparameter mit den in dieser Arbeit angegebenen Dezimalstellen in die Berechnungsmatrix der Software einzugeben bzw. muß die Ausgabe der berechneten Größen mit den angegebenen Dezimalstellen erfolgen.

**Anhang B.** Gleichungen des Ultraschall-Impuls-Laufzeit-Verfahrens und elastische Kennwerte der technisch erzeugten Gläser

Gleichungen:

Poisson-Zahl $\nu_{US}$	Schermodul $G_{US}$
$\nu_{US} = \frac{0,5 - \left( \frac{v_{trans}}{v_{long}} \right)^2}{1,0 - \left( \frac{v_{trans}}{v_{long}} \right)^2}$	$G_{US} = \rho \cdot v_{trans}^2$
Elastizitätsmodul $E_{US}$	Kompressionsmodul $K_{US}$
$E_{US} = 4 \cdot \rho \cdot v_{trans}^2 \cdot \frac{0,75 - \left( \frac{v_{trans}}{v_{long}} \right)^2}{1,0 - \left( \frac{v_{trans}}{v_{long}} \right)^2}$	$K_{US} = \rho \cdot v_{long}^2 \cdot \frac{(1 + \nu_{US})}{3 \cdot (1 - \nu_{US})}$

Ergebnisse: Experimentelle mittlere Dichte und experimentelle elastische Kennwerte der Härtevergleichsplatte (HVP) und der technisch erzeugten Gläser

Probe	$\rho$ [kg m <sup>-3</sup> ]	$v_{long}$ [m s <sup>-1</sup> ]	$v_{trans}$ [m s <sup>-1</sup> ]	$\nu_{US}$ [-]	$G_{US}$ [GPa]	$E_{US}$ [GPa]	$K_{US}$ [GPa]
<b>HVP</b>	7690	5931	3208	0,29	79,3	204,6	162,4
<b>SF</b>	6053	3154	1821	0,25	20,1	50,3	33,5
<b>LF</b>	3205	4665	2803	0,22	25,2	61,5	36,6
<b>ZK</b>	2718	5321	3129	0,24	26,6	66,0	42,3
<b>SL</b>	2210	5889	3721	0,17	30,6	71,6	36,2
<b>K</b>	2529	5678	3444	0,21	30,0	72,6	41,7
<b>SK</b>	3374	5315	3031	0,26	31,0	78,1	54,3
<b>BK</b>	2513	6034	3660	0,21	33,7	81,6	46,9
<b>PSK</b>	2906	5697	3421	0,22	34,0	83,0	49,4
<b>LaK</b>	4151	5127	2756	0,30	31,5	81,9	68,3
<b>SSK</b>	3772	5300	2973	0,27	33,3	84,6	61,3

**Bemerkung:** Die empirische Standardabweichung der Dichte beträgt  $\pm 1,5$  % vom jeweiligen Mittelwert der Modellgläser.

**Anhang C.** Gerundete chemische Zusammensetzung in Mol-% und molarer Anteil  $f_{Si}$  der technisch erzeugten Gläser

<b>Oxid</b> [Mol-%]	<b>SF</b>	<b>LF</b>	<b>SL</b>	<b>K</b>	<b>BK</b>	<b>PSK</b>	<b>ZK</b>	<b>SK</b>	<b>SSK</b>	<b>LaK</b>
<b>SiO<sub>2</sub></b>	46	74	100	74	75	66	65	58	46	32
<b>B<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	2	2			10	15	7	9	12	29
<b>Na<sub>2</sub>O</b>		5		10	9	4	1	2		
<b>K<sub>2</sub>O</b>	1	7		4	5	4	12	2		
<b>CaO</b>				12					6	
<b>BaO</b>					1	12		21	27	32
<b>La<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>										5
<b>ZnO</b>							16	5	6	
<b>TiO<sub>2</sub></b>									3	
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>						1		2	1	
<b>ZrO<sub>2</sub></b>										2
<b>PbO</b>	50	12								
<b><math>f_{Si}</math></b> [ - ]	0,4615	0,7390	1,0000	0,7360	0,7519	0,6551	0,6480	0,5787	0,4554	0,3244

**Bemerkung:** Aus schutzrechtlichen Gründen kann die chemische Zusammensetzung der technisch erzeugten Gläser nur gerundet angegeben werden. Für die Berechnungen mittels des MMY-Modells wurde die genaue chemische Zusammensetzung verwendet.

**Anhang D.** Parameter zur Berechnung mechanischer Kennwerte aus der chemischen Zusammensetzung von Gläsern mittels des MMY-Modells

Oxid	$W_{ox}$ [g mol <sup>-1</sup> ]	$V_i$ [cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> ]	KZ für $e_v$	$e_v$ [GPa]	KZ für $e_{R-O}$	$e_{R-O}$ [kJ]
SiO <sub>2</sub>	60,06	14,00	4	6,503	4	443,80
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	69,64	20,80	4	7,787	4	372,62
			6	1,633		
Na <sub>2</sub> O	61,99	11,20	6	3,730	6	83,74
K <sub>2</sub> O	94,20	18,80	6	2,372	6	80,39
CaO	56,08	9,40	6	6,490	6	179,19
BaO	153,36	13,70	6	4,062	8	125,00
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	325,84	28,40	6	6,799	8	242,85
MgO	40,32	7,60	6	8,450	6	154,91
ZnO	81,38	7,90	6	4,150	6	301,46
TiO <sub>2</sub>	79,90	14,60	6	8,756	6	303,54
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	101,94	21,40	4	13,400	4	336,20
					6	221,90
ZrO <sub>2</sub>	123,22	15,10	6	9,700	6	338,29
PbO (Pb <sup>2+</sup> )	223,22	10,35	6	1,760	6	101,32
PbO (Pb <sup>4+</sup> )	239,22	13,59	6	3,809	4	162,03
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	159,68	19,98	6	7,703	6	200,13

$W_{ox}$  - Molare Masse

$V_i$  - Packungsdichte (Faktor der räumlichen Packung)

$e_v$  - Einzelbindungsenergie

$e_{R-O}$  - Festigkeit der Bindung zwischen Kation und Sauerstoff (R-O) nach Sun (Bindungsfestigkeit)

KZ - Angenommene Koordinationszahl für die Einzelbindungsenergie  $e_v$  bzw. bei der Berechnung der Bindungsfestigkeit  $e_{R-O}$  nach Sun

**Bemerkung:** Alle Parameter in Anhang D nach Volf [65] und Kühne [72].

## **Danksagung**

Mein besonderer Dank gilt Herrn Professor Dr. rer. nat. G. H. Frischat vom Institut für Nichtmetallische Werkstoffe der Technischen Universität Clausthal für die bereitwillige Übernahme der fachlichen Betreuung sowie die zahlreichen wertvollen Hinweise bei der Anfertigung dieser Arbeit.

Herrn Professor Dr.-Ing. J. W. Bergmann von der Materialforschungs- und -prüfanstalt an der Bauhaus-Universität Weimar gilt mein herzlicher Dank für die gewährte Unterstützung sowie die Übernahme des Koreferates.

Mein spezieller Dank gilt Herrn Privatdozent Dr. rer. nat. G. Heide vom Institut für Nichtmetallische Werkstoffe der Technischen Universität Clausthal für seinen Anteil am Zustandekommen des wissenschaftlichen Kontaktes sowie die uneigennützig Überlassung von Fachliteratur. Weiterhin danke ich Frau Bruns sowie allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der Professur für Glas für die freundliche Aufnahme in Clausthal.

Herrn Professor Dr. rer. nat. K. Heide und Herrn Dr. rer. nat. K. Gerth vom Institut für Geowissenschaften der Friedrich-Schiller-Universität Jena danke ich für die geleistete Unterstützung bei der Auswahl und Beschaffung der natürlichen Gläser sowie die aufschlußreichen Diskussionen.

Der Firma Krautkrämer GmbH & Co. Hürth danke ich für die Bereitstellung des UCI-Prüfgerätes sowie Herrn G. Wrobel und Herrn Dr. rer. nat. J. Sommer für die unkomplizierte Übermittlung prüfgerätespezifischer Informationen.

Ein herzlicher Dank gilt ebenfalls meinen Eltern und meiner Familie, die auf ihre Weise zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Abschließend danke ich Herrn Privatdozent Dr.-Ing. J. D. Schnapp für die Zusammenarbeit während meiner Tätigkeit am Technischen Institut der Friedrich-Schiller-Universität Jena.

## **Lebenslauf**

<b>Name</b>	Uwe Gerth
<b>Geburtsdatum</b>	03. 05. 1962
<b>Familienstand</b>	verheiratet, zwei Kinder

### **Schule - Studium**

1968 – 1978	Polytechnische Oberschule Jena
1978	Abschuß 10. Klasse
1978 – 1981	Berufsschule Carl Zeiss Jena
1981	Facharbeiterabschluß und Abitur
1981 – 1983	Grundwehrdienst
1983 – 1988	Hochschule für Architektur und Bauwesen Weimar (Bauhaus-Universität Weimar), Studium der Silikattechnik
1988	Abschluß als Dipl.-Ing. für Silikattechnik

### **Berufstätigkeit**

1988 – 1991	Jenaer Glaswerk, Wissenschaftlicher Mitarbeiter
1991 – 1992	Schott Glaswerke Mainz, Schmelzassistent
1992 – 1997	Friedrich-Schiller-Universität Jena, Technisches Institut, Wissenschaftlicher Mitarbeiter
1997 – heute	Materialforschungs- und -prüfanstalt an der Bauhaus-Universität Weimar, Betriebsleiter des Prüfzentrums Werkstoffe und Bauteile Jena